

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Inorgánica**



**TESIS DOCTORAL**

**La química suave: una alternativa para controlar la morfología de las partículas de óxidos mixtos de manganeso**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Irma Noemí González Jiménez**

Directoras

Marina Parras Vázquez

Áurea Varela Losada

**Madrid, 2016**

# La Química Suave: una alternativa para controlar la morfología de las partículas de óxidos mixtos de manganeso

IRMA NOEMÍ GONZÁLEZ JIMÉNEZ

MEMORIA

para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS



DIRECTORAS

Dra. MARINA PARRAS VÁZQUEZ

Dra. ÁUREA VARELA LOSADA

Universidad Complutense de Madrid

Facultad de CC. Químicas

Departamento de Química Inorgánica I

Madrid, 2015



***A mis padres.***





## Agradecimientos / Acknowledgement

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyos directores quiero manifestar mi agradecimiento.

Quiero agradecer a las directoras, la Dra. Marina Parras Vázquez y la Dra. Áurea Varela Losada porque sin su dirección, experiencia y consejo esta tesis nunca habría visto la luz.

Al Centro Nacional de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid, por las facilidades prestadas como a los técnicos por su ayuda desinteresada y el tiempo dedicado. Así mismo, quisiera agradecer a los miembros de los CAIs de Microanálisis y de Difracción de Rayos X la ayuda prestada.

A la Dra. Almudena Torres Pardo, de la Universidad Complutense de Madrid, por la realización de la microscopía electrónica de transmisión de los materiales tratados en este trabajo y su ayuda en la discusión de los resultados.

A la Dra. Mar García, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, por la realización de las medidas magnéticas y su ayuda en la discusión de los resultados.

A la Dra. Alicia de Andrés y al Dr. Esteban Climent, del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, por la realización de las medidas de espectroscopía Raman y su inestimable ayuda en la discusión de los resultados.

Al Dr. Francisco Fernández Martínez, de la E. T. S. de Ingeniería y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid, por ceder el espacio y equipos para la realización de las medidas de colorimetría; por su ayuda desinteresada y su consejo en la discusión de los resultados.

A la Dra. Ana E. Sánchez Peláez, de la Universidad Complutense de Madrid, por su paciencia, dedicación y enorme contribución a mi formación.

Al profesor José Juan Calvino, de la Universidad de Cádiz, por acogerme en su laboratorio.

A los doctores Juan Carlos Hernández Garrido y Ana Belén Hungría, de la Universidad de Cádiz. A Juan Carlos, por la realización de las medidas de tomografía de electrones, su contribución en la discusión de los resultados y su amabilidad y cercanía. A Ana, por su paciencia a la hora de formarme y por tratarme siempre con tanto cariño.

A la Dra. Pilar Yeste, de la Universidad de Cádiz, por realización de las medidas de la actividad catalítica, su diligencia y ayuda en la discusión de resultados.

A la Dra. Teresa Fernández, del Instituto Laue-Langevin de Grenoble, donde se han realizado las medidas de difracción de neutrones, y a la Dra. María Hernando que ha colaborado tanto en la realización como en el análisis de estas medidas y por su apoyo a lo largo de estos años.

Al profesor Paul A. Midgley y a la Dra. Zineb Saghi, de la Universidad de Cambridge.

Al profesor Clément Sanchez, del Laboratorio de Química de la Materia Condensada de la Universidad Pierre y Marie Curie de París, por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio y por todas las facilidades prestadas.

De manera muy especial quiero agradecer al Dr. David Portehault, del Laboratorio de Química de la Materia Condensada de la Universidad Pierre y Marie Curie de París, su involucración en mi formación. Mi estancia en París bajo su tutela fue un punto de

inflexión en el desarrollo de este trabajo. Me gustaría destacar tanto su calidad a nivel de investigación como a nivel personal, ya que sin él esta tesis no sería lo mismo.

A la Dra. Raquel Cortés Gil, por su ayuda desinteresada y sabio consejo.

Al resto de compañeros del departamento y miembros del grupo de investigación.

A mis compañeros de viaje, Andrea, Dani, Isa, Achraf, Alberto, Ángel, Lau, Nacho, Jesús, Dani Muñoz... por los buenos y no tan buenos momentos.

A mis compañeras durante mi estancia en París, con especial mención a las que se convirtieron en amigas, Claire, Vanessa, Louise, Julie y a todos los que me hicieron sentir como en mi casa durante ese tiempo.

A cada una de las personas que, con su granito de arena, han conseguido que esta tesis saliera adelante.

A mi familia y amigos, los motores de mi vida.

# Índice

I. Resumen / Abstract .....	1
II. Aspectos estructurales básicos.....	5
III. Objetivos .....	9
IV. Técnicas experimentales .....	11
IV.1. Técnicas de caracterización composicional .....	11
IV.1.1. Análisis catiónico	
IV.1.2. Análisis aniónico	
IV.2. Técnicas de caracterización textural.....	12
IV.2.1. Microscopía electrónica de barrido	
IV.2.2. Tomografía de electrones	
IV.3. Técnicas de caracterización estructural .....	12
IV.3.1. Técnicas de caracterización difractométricas	
IV.3.2. Técnicas de caracterización espectroscópicas	
IV.4. Caracterización magnética.....	16
V. El sistema $\text{SrMnO}_3$ .....	17
V.1. Introducción .....	17
V.2. Preparación del óxido $4\text{H-SrMnO}_3$ por síntesis hidrotermal .....	23
V.2.1. <i>"Understanding internal mechanisms to obtain nanomanganites by hydrothermal synthesis: the particular case of <math>4\text{H-SrMnO}_3</math>"</i>	
Supporting Information	
V.2.2. Conclusiones	
V.3. Preparación de la fase $4\text{H-SrMnO}_3$ mediante la descomposición térmica de un precursor molecular heterometálico.....	51
V.3.1. <i>"Synthesis of <math>4\text{H-SrMnO}_{3.0}</math> Nanoparticles from a Molecular Precursor and Their Topotactic Reduction Pathway Identified at Atomic Scale"</i>	
Supporting Information	
V.3.2. Conclusiones	
V.4. Estudio de las propiedades físicas y/o químicas de la fase $4\text{H-SrMnO}_3$ .....	81

V.4.1. Termocromismo y transición de fase en el óxido $\text{SrMnO}_3$ en función del tamaño de partícula	
V.4.2. Estudio preliminar de la actividad catalítica en la oxidación de CO	
V.5. Rutas alternativas de síntesis para la obtención de la fase $4\text{H-SrMnO}_3$ .....	127
V.5.1. Molienda mecánica	
V.5.2. Pirólisis de un aerosol	
V.5.3. Intercambio iónico	
V.5.4. Síntesis en medios no acuosos	
V.5.5. Sales fundidas	
V.5.6. Conclusiones	
<b>VI. El sistema <math>\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}</math>.....</b>	<b>169</b>
VI.1. Introducción .....	169
VI.2. Preparación de nanoplaquetas $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Mecanismo de crecimiento. Caracterización microestructural a escala atómica.....	171
VI.2.1. <i>"Unravelling oriented attachment in non-conventional solvents by analytical electron microscopy: electrocatalytic multicationic oxide mesocrystals"</i> Supporting Information	
VI.2.2. Conclusiones	
VI.3. APÉNDICE. Estudio morfológico y de las caras cristalográficas de las nanopartículas de $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .....	225
<b>VII. Conclusiones generales / General conclusions.....</b>	<b>233</b>

## **I. Resumen / Abstract**



## **I. Resumen**

El tipo estructural perovskita constituye una de las estructuras más importantes en el área de la ciencia de estado sólido. Esto es así, no sólo por su relativa sencillez, sino por la gran flexibilidad composicional que la caracteriza. Muchos de los óxidos de esta familia presentan interesantes propiedades, resultando materiales útiles en diferentes campos de aplicación tecnológica. Estas propiedades pueden modificarse de manera significativa al variar tanto la morfología como el tamaño de partícula.

El objetivo principal de esta tesis es establecer las relaciones entre la estructura/morfología y las propiedades físicas y químicas de los óxidos  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Para llevar a cabo este objetivo, se han desarrollado distintos métodos de síntesis para la preparación de nanopartículas: síntesis hidrotermal, sol-gel, descomposición de precursores metal-orgánicos, reacciones de intercalación, etc.

Se han obtenido nanopartículas (tamaño medio  $\sim 70$  nm) a partir de la descomposición térmica a temperatura moderada del precursor molecular heterometálico  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ , del que se ha determinado su estructura y propiedades. Las nanopartículas obtenidas han sido caracterizadas desde el punto de vista composicional, estructural y magnético analizando las diferencias respecto a la fase  $\text{SrMnO}_3$  "bulk". En este sentido, hay que destacar la mayor reactividad química de la muestra con tamaño de partícula nanométrico que se manifiesta en la reducción del material a baja temperatura. Esto permite la incorporación de vacantes aniónicas hasta una composición  $\text{SrMnO}_{2.82}$  sin alterar de forma significativa la subred catiónica del tipo estructural 4H. La microscopía electrónica con resolución atómica nos ha permitido proponer un mecanismo para la acomodación de las vacantes aniónicas así como para los cambios estructurales observados durante este proceso de reducción topotáctica.

Por síntesis hidrotermal se han obtenido micropartículas del óxido  $\text{SrMnO}_3$  con distinta morfología (prisma hexagonal biapicado, tipo romboidal...) dependiendo de la naturaleza química de los precursores metálicos utilizados así como de las condiciones de reacción. Hemos puesto de manifiesto por qué la síntesis hidrotermal en un medio básico de hidróxido potásico no es un método adecuado para la obtención de nanopartículas en este sistema. En función de la concentración de KOH utilizada, otras fases de distinta relación estequiométrica Sr:Mn compiten con la formación de la perovskita hexagonal 4H- $\text{SrMnO}_3$ . Como consecuencia, para aislar la fase  $\text{SrMnO}_3$  pura se necesitan largos tiempos de tratamiento que dan lugar al aumento del tamaño de partícula.

Desde el punto de vista magnético, todas las muestras 4H- $\text{SrMnO}_3$  preparadas presentan orden AFM con una  $T_N \approx 275\text{-}278$  K. Sin embargo, se observan algunas particularidades relacionadas con las variaciones composicionales y morfológicas de las muestras obtenidas en las distintas síntesis. Por ejemplo, podemos señalar que todas las muestras preparadas presentan un comportamiento tipo "Exchange Bias" (EB) a 5 K.

El material *bulk* presenta propiedades termocrómicas cambiando de color negro, a temperatura ambiente, a violeta a 77 K (a la temperatura del nitrógeno líquido). Este mismo comportamiento se observa en las micropartículas de  $\text{SrMnO}_3$  preparadas por síntesis hidrotermal. Los resultados del análisis estructural en función de la temperatura llevado a cabo por difracción de electrones, neutrones, rayos X, y espectroscopia Raman, nos permite establecer, en primer lugar, que la muestra presenta simetría ortorrómbica (G. E. C222<sub>1</sub>;  $a = 5.44470(3)$  Å,  $b = 9.43961(5)$  Å,  $c = 9.07737(3)$  Å) a temperatura ambiente. Esta distorsión estructural es debida al giro de las unidades



Mn<sub>2</sub>O<sub>9</sub> conectadas entre sí por compartición de vértices. El grado de distorsión, evaluado en función del valor del ángulo Mn-O-Mn, es máximo a temperatura próxima a 125 K. Probablemente, ésta sea la razón del cambio de color observado experimentalmente.

Las nanopartículas de SrMnO<sub>3</sub> no presentan cambio de color a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K), lo que podría estar relacionado con la menor distorsión estructural que presentan a esta temperatura.

Además, hemos iniciado el estudio de la actividad catalítica de las nanopartículas de SrMnO<sub>3</sub> en la conversión de CO a CO<sub>2</sub> encontrando resultados prometedores para su potencial uso como catalizador en este proceso.

Por último, hemos preparado por el método de las sales fundidas nanopartículas, con forma de plaqueta hexagonal, del óxido laminar Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. Hemos realizado un detallado estudio por microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas de las partículas en las diferentes etapas de su formación. El conjunto de estos resultados proporciona la primera evidencia de un mecanismo de crecimiento orientado de partículas en sales inorgánicas fundidas a altas temperaturas. Este mecanismo tiene lugar a través del reconocimiento superficial de algunas caras del cristal.

## I. Abstract

Perovskite structural type constitutes one of the most important structures in solid state science area. This is mainly due not only for the relative simplicity of its structure, but also for the great compositional flexibility that characterise it. Many oxides of this family present fascinating properties resulting in useful materials aiming different technological application fields. These properties can be significantly modified varying both their morphology and particle size.

The main objective of this thesis is establishing the relationships between structure/morphology and the physical and chemical properties of  $\text{SrMnO}_3$  and  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  oxides. In order to accomplish this goal, several synthetic methods have been developed for nanoparticles preparation: hydrothermal synthesis, sol-gel reactions, metal-organic precursor's decomposition, insertion reactions, etc.

$\text{SrMnO}_3$  nanoparticles have been attained (average particle size of ca. 70 nm) from thermal decomposition of a molecular heterometallic precursor,  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ , whose crystal structure and properties have been determined. The obtained nanoparticles have been characterized by analyzing their differences in terms of composition, structure and magnetism with respect to the bulk material. In this sense, it is worth mentioning that the enhanced reactivity of the nanoparticles enables the reduction of this material at low temperature by allowing the incorporation of anionic vacancies, down to  $\text{SrMnO}_{2.82}$  composition, maintaining practically unaltered the cationic sublattice of the 4H-framework. A mechanism regarding the anionic vacancies accommodation and the structural changes detected during the topotactic reduction process has been proposed, provided atomic resolution electron microscopy.

Hydrothermal synthesis has been used for obtaining  $\text{SrMnO}_3$  oxide microparticles with different morphologies (bipyramidal hexagonal prisms, rhombus-like particles...) depending on the metal salt precursor nature and the experimental conditions. We have demonstrated why hydrothermal synthesis, in a highly basic potassium hydroxide medium, is not a suitable route to obtain nanoparticles in this system. Depending on the KOH concentration, additional phases with different Sr:Mn stoichiometry compete directly with the formation of the 4H- $\text{SrMnO}_3$  hexagonal perovskite. As a consequence, longer treatment times giving rise to bigger particles are needed in order to isolate the  $\text{SrMnO}_3$  phase.

From the magnetic point of view, all 4H- $\text{SrMnO}_3$  samples prepared present AFM order at  $T_N \approx 275\text{-}278$  K. Nevertheless, several special features related to compositional and morphological variations of the obtained samples by different synthetic methods can be observed. As an example, Exchange Bias (EB) behaviour is observed at 5 K in all prepared samples.

Bulk  $\text{SrMnO}_3$  presents thermochromic properties as it suffers a change in colour from black to violet when decreasing temperature from room temperature down to 77 K (liquid nitrogen temperature). Same behaviour has been observed in the  $\text{SrMnO}_3$  microparticles prepared by hydrothermal synthesis. The structural analysis performed on this sample, as a function of temperature, in terms of X-Ray, electron and neutron diffraction, and Raman spectroscopy reveals that the microparticles belong to the  $C22_1$  space group of orthorhombic symmetry ( $a = 5.44470(3)$  Å,  $b = 9.43961(5)$  Å,  $c = 9.07737(3)$  Å) at room temperature. This structural distortion is produced by the tilting of  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  units sharing corners. The distortion degree has been assessed by the

Mn-O-Mn angle value, showing a maximum at temperature close to 125 K. This fact may be associated to the colour change observed experimentally.

On the other hand, SrMnO<sub>3</sub> nanoparticles do not show a change in colour at the liquid nitrogen temperature (77 K), probably related to a lower structural distortion degree at this temperature.

In addition, we have initiated the study of the catalytic activity of SrMnO<sub>3</sub> nanoparticles for the selective oxidation reaction of CO a CO<sub>2</sub> finding promising results aiming its potential use as a catalyst for this process.

Eventually, nanoparticles of the layered oxide Sr<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, in the form of hexagonal platelets, have been prepared by the molten salts method. A thorough study by means of electron microscopy and associated spectroscopic techniques over the particles at different growth stages has been performed. These results provide the first evidence of oriented attachment in high temperature inorganic molten salts. The growth process is preferably occurring via oriented attachment of primary nanoparticles caused by a chemical polarization of facets followed by surface recognition and lead to the formation of mesocrystals. The reaction pathway proposed undergoes via surface recognition of certain crystal faces.

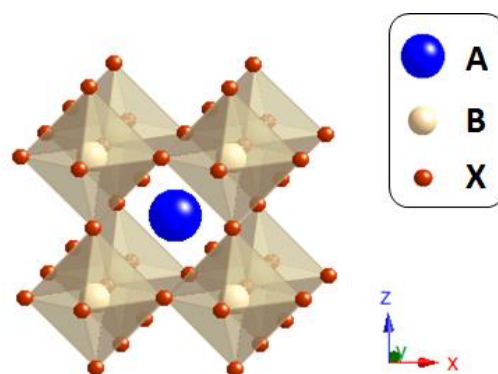
## **II. Aspectos estructurales básicos**



El tipo estructural perovskita constituye una de las estructuras más importantes en el área de la ciencia de estado sólido. Esto es así, no sólo por la relativa sencillez de esta estructura, sino por la gran flexibilidad composicional que la caracteriza y que se refleja en el elevado número de cationes que pueden alojarse tanto en la subred catiónica A (del orden de 24 elementos) como en la B (más de 40 elementos químicos). Muchos de los óxidos de esta familia presentan interesantes propiedades catalíticas, eléctricas, magnéticas, dieléctricas, ópticas... resultando materiales útiles en diferentes campos de aplicación tecnológica. Como consecuencia, los óxidos con estructura relacionada con la perovskita componen la serie más importante de materiales sintéticos inorgánicos en el área de la química y la física del estado sólido.

En la perovskita cúbica de fórmula general  $ABX_3$ , el catión A, generalmente de mayor tamaño que el catión B y comparable al del anión, se rodea de 12 aniones en una coordinación cubo-octaédrica; el catión B se rodea de 6 aniones en una configuración octaédrica mientras el oxígeno es coordinado por 2 cationes B y 4 A. Alternativamente, la perovskita cúbica puede describirse a partir del empaquetamiento cúbico compacto de capas  $AO_3$  con los cationes B ocupando los huecos octaédricos definidos por los aniones dando lugar a una red tridimensional de octaedros  $BX_6$  que comparten los vértices. Goldschmidt<sup>1</sup> definió la relación de radios ideal para esta estructura a través del factor de tolerancia,  $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2} (r_B + r_X)$ , siendo  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_X$  los radios iónicos de los cationes A y B y del anión (normalmente oxígeno), respectivamente; para  $t = 1$  se estabiliza la perovskita cúbica ideal (**figura II.1**).

La mayor parte de las perovskitas están distorsionadas debido a la rotación, giro y/o distorsión de los octaedros  $BX_6$ . Es posible predecir este tipo de distorsiones usando el factor de tolerancia. Por ejemplo, valores de  $t < 1$  dan lugar a distorsiones ortorrómbicas. Estas distorsiones estructurales se originan generalmente, bien por la presencia en la subred A de un catión no muy voluminoso, lo que produce un giro cooperativo de los octaedros que reduce la coordinación del catión A, o bien por el desplazamiento del catión B de su posición de equilibrio dentro del octaedro; en ambos casos se reduce la simetría de la perovskita. Aunque distorsionada, la estructura base de la perovskita cúbica se mantiene, red tridimensional de octaedros que comparten vértices. Ahora bien, cuando el catión que ocupa la subred catiónica es de gran tamaño ( $t > 1$ ), se produce un desplazamiento de los octaedros en  $(1/3 \ 2/3 \ 0)$  de forma que dejan de compartir vértices y pasan a compartir caras formando una estructura pseudo-monodimensional a lo largo del eje c, en la que el catión A se sitúa en el hueco creado entre las cadenas. La estructura resultante se conoce como perovskita hexagonal o estructura tipo 2H (**figura II.2**). Esta estructura corresponde a un empaquetamiento hexagonal de capas  $AX_3$  con el catión B ocupando los huecos octaédricos entre las capas.



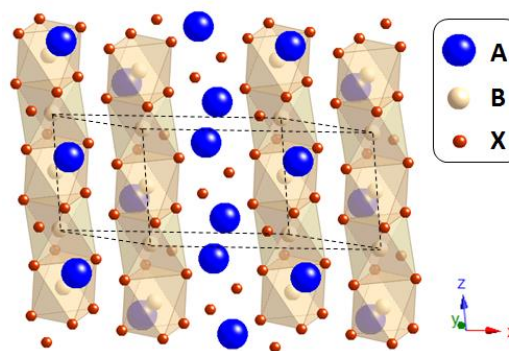
**Figura II.1.** Representación estructural de la perovskita cúbica ideal.

<sup>1</sup> Goldschmidt, V. M. "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente" Norske-Videnskaps-akademi, Oslo. Math. Naturv. K 1 (1926).

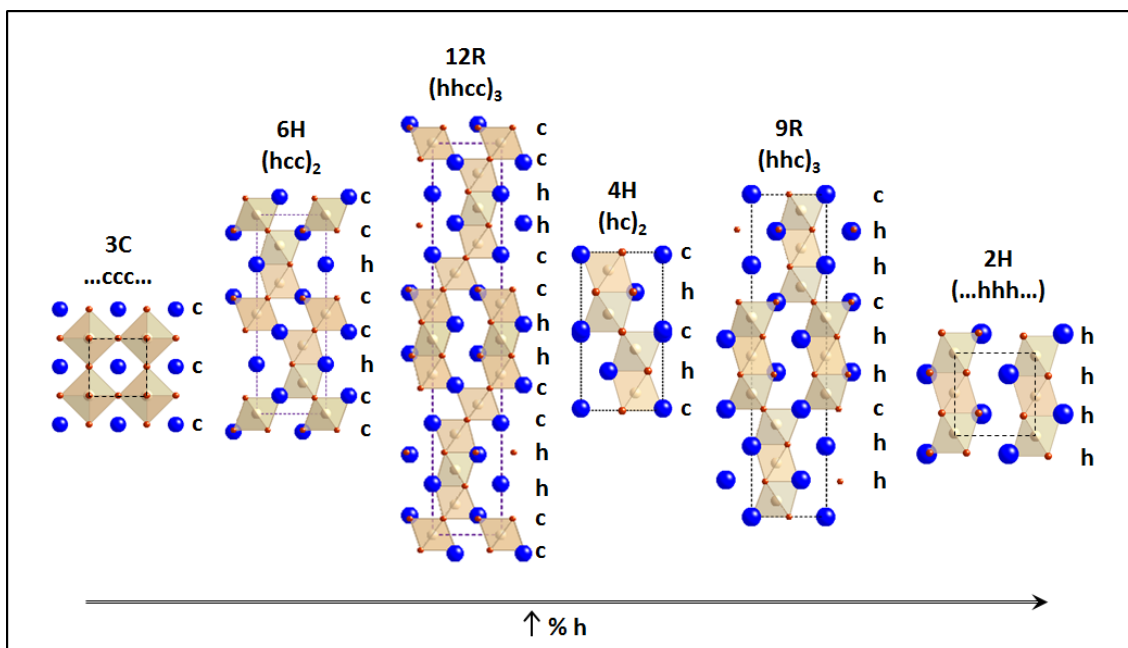
## II. Aspectos Estructurales Básicos

Entre estos dos tipos estructurales existe la posibilidad de formar un número muy elevado de estructuras intermedias constituidas por diferentes proporciones de capas hexagonales (octaedros compartiendo caras) y cúbicas (octaedros compartiendo vértices)<sup>2</sup>. Estos compuestos se denominan politipos hexagonales y se nombran como nH o nR, donde n denota el número de capas por celda unidad mientras H o R hacen referencia a la simetría de la estructura, hexagonal o romboédrica, respectivamente. Las capas se representan como h (capa hexagonal) si las dos capas adyacentes son iguales, o c (capa cúbica) si son distintas.

En principio, entre los dos términos límite de la serie, la perovskita cúbica 3C y la hexagonal 2H, el número de secuencias de empaquetamiento de las capas, es decir, de distintos politipos que pueden obtenerse es casi ilimitado. Sin embargo, el número de compuestos intermedios estabilizados no es muy elevado. Las estructuras de algunos de los politipos adoptados con mayor frecuencia se representan en la **figura II.3**.



**Figura II.2.** Representación estructural de la perovskita hexagonal 2H.



**Figura II.3.** Proyecciones a lo largo de la dirección (010) de las estructuras ideales de algunos politipos hexagonales. Se indica la secuencia de capas de cada politipo.

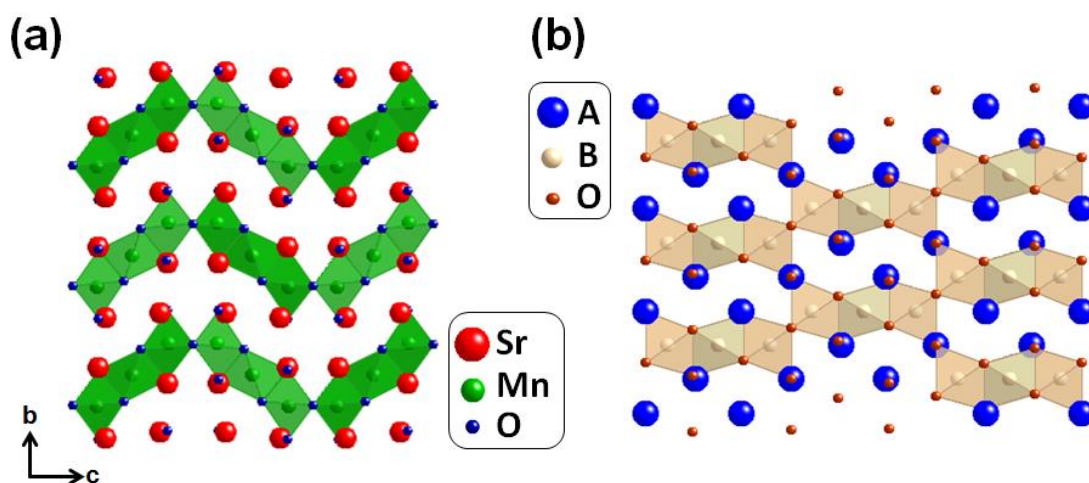
Son varios los politipos de la **figura II.3** a los que se va a hacer referencia a lo largo de esta tesis, por lo que es conveniente comprender las relaciones estructurales existentes entre ellos. En concreto, el óxido  $\text{SrMnO}_3$  puede adoptar diferentes tipos estructurales en función de las condiciones de preparación. Teniendo en cuenta el valor del factor de tolerancia para este óxido ( $t \approx 1.04$ ), cabría esperar estructuras derivadas de un

<sup>2</sup> Mitchell, R. H. *Perovskites: Modern and Ancient*; Almaz Press Inc.: Ontario, 2002, capítulo 6 (y todas las referencias incluidas en ese capítulo).

empaquetamiento mixto hexagonal y cúbico. Efectivamente, cuando se prepara este óxido a alta temperatura se estabiliza el politipo denominado  $4H\text{-SrMnO}_3$ <sup>3</sup>, cuya estructura puede describirse a partir del empaquetamiento ABAC de capas  $\text{SrO}_3$  a lo largo del eje  $c$  con los huecos octaédricos ocupados por Mn. Estos octaedros  $\text{MnO}_6$  se agrupan en pares que comparten caras formando dímeros  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  que comparten a su vez vértices a lo largo del eje  $c$ . En este politipo hay un porcentaje de capas hexagonales del 50 %.

El estudio detallado de las propiedades estructurales y físico-químicas de este óxido se recoge en el capítulo V de esta memoria.

Para finalizar este breve resumen de los aspectos estructurales básicos, describiremos las características estructurales del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ <sup>4</sup> al que se dedica el capítulo VI de esta memoria. Una representación de la estructura, de simetría ortorrómbica, se muestra en la **figura II.4a**. Ésta se caracteriza por la presencia de láminas de octaedros en el plano  $ac$ . Estas capas están formadas por trímeros de octaedros que comparten caras conectadas, en dos dimensiones, por vértices. Aunque este óxido no pertenece al grupo de los politipos hexagonales descritos anteriormente, su estructura está íntimamente relacionada con el politipo  $(\text{hcc})_3\text{-}9\text{R}$ <sup>5</sup>. Este tipo estructural está formado por bloques de tres octaedros que comparten caras unidos por compartición de vértices formando una red tridimensional. Para establecer la relación estructural entre ambos,  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  y  $9\text{R-ABO}_3$ , se representa esta última a lo largo de la dirección  $[100]$  (**figura II.4b**). La analogía estructural entre ambas es clara si se comparan las imágenes de la figura 4. La única diferencia radica en el número de vértices que comparten los trímeros.



**Figura II.4.** Representación estructural **(a)** del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  y **(b)** del politipo  $9\text{R-ABO}_3$ , a lo largo de la dirección  $[100]$ .

La relación estructural entre ambas puede interpretarse de forma sencilla a partir del "crystallographic shear (CS) mechanism" que se muestra en la **figura II.5a-c**. Los planos CS son paralelos a la dirección  $(101)$  con un vector de desplazamiento  $2/9$  del

<sup>3</sup> Kuroda, K.; Ishizawa, N.; Mizutani, N.; Kato, M. *J. Solid State Chem.* **1981**, 38, 297-299.

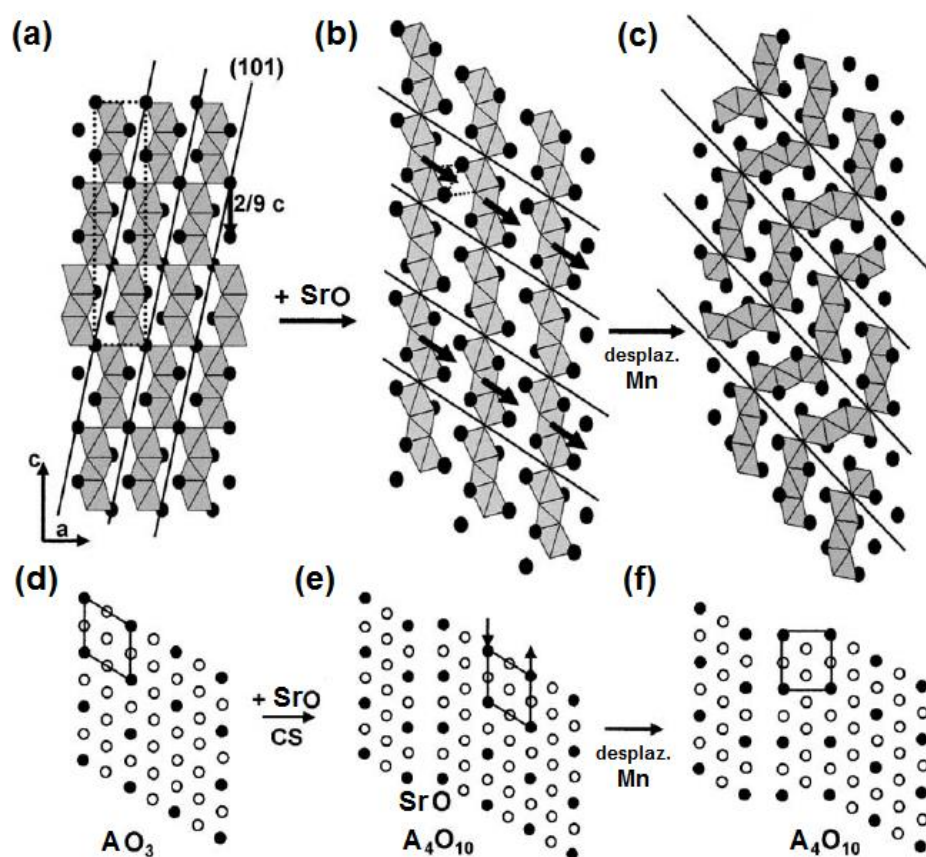
<sup>4</sup> Rossell, H. J.; Goodman, P.; Bulcock, S.; March, R. H.; Kennedy, S. J.; White, T. J.; Lincoln, F. J.; Murray, K. S. *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 205-217.

<sup>5</sup> Donohue, P. C.; Katz, L.; Eard, R. *Inorg. Chem.* **1965**, 4 (3), 306-310.



## II. Aspectos Estructurales Básicos

parámetro  $c$ . Partiendo de la fase 9R, el plano CS descrito da lugar a la estructura representada en la **figura II.5b**. Formalmente, esta operación cristalográfica implica adicionar SrO (AO) a la composición 9R- $A_3B_3O_9$ , generando una estructura laminar a partir de una tridimensional. El desplazamiento, en trímeros alternos, del ion Mn(IV), como se indica en la **figura II.5b**, genera la estructura  $Sr_4Mn_3O_{10}$ <sup>6,7</sup>.



**Figura II.5.** (a-c) Representación esquemática de la transformación del politipo 9R- $ABO_3$  en  $A_4B_3O_{10}$ . (d) Capa  $AO_3$  y (e, f) capas  $A_4O_{10}$  generadas en la transformación<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Dussarrat, C.; Grasset, F.; Darriet, J. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1995**, 32, 557-576.

<sup>7</sup> Boulahya, K.; Parras, M.; Amador, U.; González-Calbet, J. M. *Solid State Ionics*, **2004**, 172, 543-547.

### III. Objetivos



El objetivo principal de esta tesis consiste en establecer las relaciones entre la estructura/morfología y las propiedades físicas y químicas que presentan estos compuestos. Para ello, hemos abordado los siguientes aspectos:

1. Desarrollo de nuevas y/o distintas rutas de síntesis para la preparación de nanopartículas de óxidos en el sistema Sr-Mn-O. Para ello, haremos uso de métodos de química suave como la síntesis hidrotermal, sol-gel, métodos de precursores, reacciones de intercalación, etc. y de métodos y medios de distinta naturaleza como la molienda mecánica, el método de las sales fundidas o la pirólisis de un aerosol; todo ello con objeto de controlar el crecimiento y la forma de las partículas.
2. Realizaremos una cuidadosa caracterización de la composición y microestructura de las fases obtenidas, así como de la morfología y tamaño de partícula de las mismas. Esta se llevará a cabo tanto a nivel local como masivo mediante muy diversas técnicas: difracción de rayos X, electrones y neutrones; microscopías electrónicas tanto de transmisión como de barrido y otras técnicas asociadas como las espectroscopias de pérdida de los electrones o de dispersión de energía de los rayos X y la tomografía de electrones; técnicas termogravimétricas, etc.
3. Estudio de algunas de las propiedades físicas y/o químicas de los distintos óxidos con distintas morfologías.

La memoria que presentamos se divide en dos grandes bloques, cada uno de ellos dedicado a un óxido del sistema Sr-Mn-O.

El capítulo V se dedica al óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$ . Primero se presenta una breve introducción bibliográfica describiendo los antecedentes en lo referente a síntesis y propiedades de este óxido. De aquí, pasaremos a la parte experimental y de discusión de resultados que agruparemos en torno a dos métodos de síntesis diferentes: síntesis hidrotermal y la descomposición térmica de un precursor molecular heterometálico. Trataremos tanto el aspecto sintético como la caracterización morfológica y estructural de los productos obtenidos, para finalizar con el estudio de las propiedades magnéticas del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  en función del tamaño de partícula. Muestra de este trabajo son las dos publicaciones que hacen referencia a los resultados obtenidos por cada uno de los métodos de preparación empleados. Asimismo, realizaremos un extenso estudio de las propiedades termocrómicas y de la transición de fase descrita para este óxido, de nuevo, en función del tamaño de partícula. También se hará mención a la actividad catalítica de las nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  en la reacción de oxidación de CO a  $\text{CO}_2$ . El último apartado recoge la descripción y discusión de resultados de otras rutas de síntesis para la obtención del óxido mixto  $\text{SrMnO}_3$  con tamaño de partícula en la escala nanométrica.

El capítulo VI se dedica al óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Además de los correspondientes antecedentes bibliográficos, se hará especial énfasis en cómo afecta el método de síntesis al mecanismo de crecimiento de las nanopartículas obtenidas. Para ello, realizaremos una exhaustiva caracterización morfológica y estructural de las mismas. Finalmente, se van a estudiar las propiedades electroquímicas de las partículas de  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  preparadas en la reacción de reducción del oxígeno.



## **IV. Técnicas Experimentales**



### IV.1. Técnicas de caracterización composicional

#### IV.1.1. Análisis catiónico

##### Espectroscopía por dispersión de energías de rayos X (XEDS)

En esta técnica se ilumina una zona del cristal con el haz de electrones de forma que en la muestra se generan rayos X característicos de los elementos presentes en la zona iluminada. Estos rayos X pueden ser detectados y analizados proporcionando información cuantitativa o semicuantitativa de la composición química en la región analizada.

El análisis catiónico medio de los materiales preparados se ha llevado a cabo en una *Microsonda JXA 8900M* acoplada a un microscopio de barrido *JSM8600*, utilizando como patrones  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnO}_2$ . Para llevar a cabo el análisis, se deposita una película de carbono sobre el material compactado previamente y se realizan al menos 30 medidas de cada una de las muestras, con un conteo de 120 s, para asegurar una buena estadística.

La relación catiónica en cada cristal se ha determinado utilizando un microscopio electrónico *JEOL 2100FX* dotado de un analizador por dispersión de energías de rayos X *Link ISIS 300*. El detector está constituido por un espectrómetro de rayos X que registra el número de energías de los fotones X emitidos localmente por la muestra debido a la incidencia de un haz muy fino de electrones sobre ella. Las líneas de emisión son características de los elementos que contiene la muestra y, por lo tanto, la técnica permite su análisis cualitativo. Se analizaron varios cristales de cada muestra, orientados hacia el detector, con un tiempo de conteo de 100 segundos.

#### IV.1.2. Análisis aniónico

Se ha realizado el análisis termogravimétrico de los materiales con el fin de determinar su contenido en oxígeno y/o estabilidad térmica.

El contenido en oxígeno de las muestras se determinó por reducción con  $\text{H}_2$  puro o con una mezcla  $\text{H}_2/\text{He}$  en atmósfera estática (presiones inferiores a la atmosférica), hasta dar lugar a compuestos con estequiometría definida (óxidos y/o metales) en una balanza *CAHN D-200* con salida digital controlada por ordenador. El sistema de vacío permite alcanzar una presión de  $10^{-2}$  mbar en el interior del tubo de reacción. La entrada de gases al sistema termogravimétrico se regula mediante una válvula de aguja, y la presión de gas introducida en el mismo se mide con un medidor tipo *BOURDON*.

Aproximadamente 100 mg de muestra se calientan a una velocidad constante de  $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta una temperatura máxima de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de 400 mbar  $\text{H}_2$ /100 mbar  $\text{He}$  hasta obtener una pérdida de masa constante. En estas condiciones, el error máximo en la determinación de la estequiometría de oxígeno es  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ .

La estabilidad de térmica de las muestras se ha estudiado por análisis termogravimétrico en un *TG/DTA 6300 SII EXSTAR*. Aproximadamente 10-20 mg de muestra se calientan (en atmósfera de oxígeno, nitrógeno o argón) a  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ .



### IV.2. Técnicas de caracterización textural

#### IV.2.1. Microscopía electrónica de barrido

El estudio por microscopía electrónica de barrido ("*Scanning Electron Microscopy*", SEM) se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid.

La preparación de las muestras consiste en adherir una capa de cinta de carbono sobre el soporte que se situará en el portamuestras. Sobre ésta se dispersa la muestra en seco con la ayuda de una pipeta Pasteur. Por último, se han metalizado las muestras con oro en una metalizadora *EMITECH K550X* durante 90 segundos, ya que no son conductoras.

La microscopía electrónica de barrido se realizó en un microscopio de emisión de campo *JEOL JSM-6335F* con un potencial de aceleración de 5 kV y resolución teórica máxima de 1 nm. También se ha utilizado un microscopio *JSM-7600F* con un potencial de aceleración de 15 kV y resolución teórica máxima de 0.1 nm.

#### IV.2.2. Tomografía de electrones

La tomografía HAADF-STEM ("*high-angle annular dark-field*"-"*scanning transmission electron microscopy*") es una técnica de caracterización morfológica en 3 dimensiones (3D).

La adquisición de imágenes para la tomografía de electrones se realizó en un microscopio electrónico de emisión de campo *JEOL 2010F* habilitado para modo HAADF-STEM situado en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cádiz (UCA). Se tomaron imágenes girando la muestra alrededor de un solo eje, respecto del haz de electrones, usando un *portamuestras Fischione 2030* de espacio ultra estrecho. La serie de imágenes de contraste *Z* de las distintas muestras se adquirió cada 2 ° entre -78 ° y +70 °.

La alineación y reconstrucción de la serie de datos se llevó a cabo con el programa *Inspect 3D* usando el algoritmo *SIRT*. La visualización y segmentación de la reconstrucción tomográfica se realiza mediante el software *Amira*.

### IV.3. Técnicas de caracterización estructural

#### IV.3.1. Técnicas de caracterización difractométricas

##### A) Difracción de rayos X

###### A.1) Polvo

La caracterización de los compuestos policristalinos por difracción de rayos X ("*X-Ray Diffraction*", XRD) se ha llevado a cabo en diferentes equipos, en el Centro de Ayuda a la Investigación (CAI) de DRX de la Universidad Complutense de Madrid. Se han usado los siguientes equipos:

- Difractómetro de polvo Siemens D-5000 con radiación  $K_{\alpha}$  del Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito para las medidas de rutina. Las condiciones de trabajo fueron de 45 kV y 30 mA. La medida de las intensidades observadas se realizó barriendo entre  $5^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ , con un tamaño de paso de  $0.04^{\circ}$  y un tiempo de recogida de impulsos de 8 s/paso.
- Difractómetro X'Pert PRO MPD de Panalytical, con radiación  $K_{\alpha 1}+K_{\alpha 2}$  o  $K_{\alpha 1}$ . Este equipo consta de un tubo de cobre LFF ("Long Fine Focus") trabajando a 45 kV y 40 mA. Está equipado con un monocromador primario de germanio 111 y un detector rápido X'Celerator con tecnología RTMS sensible a posición, con apertura angular de medida de  $2.122^{\circ}$ , trabajando en modo barrido. La medida de las intensidades observadas se realizó barriendo entre  $5^{\circ} < 2\theta < 100^{\circ}$ , con tamaño de paso de  $0.017$  a  $0.033^{\circ}$  y 100 s por paso.

El refinamiento de las posiciones cristalográficas se realizó mediante el método Rietveld<sup>1</sup> usando el programa de cálculo FULLPROF<sup>2</sup>.

### A.2) Monocristal

La difracción de rayos X de monocristal se realizó sobre un cristal cubierto con una resina epoxi montado en un difractómetro Bruker Smart CCD con radiación monocromática  $\text{Mo}(K_{\alpha})$  ( $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ ) operando a 50 kV y 25 mA. Los datos se recogieron sobre un hemisferio de espacio recíproco por combinación de tres sets de exposición. Cada franja de tiempo de exposición fue de 20 s cubriendo  $0.3^{\circ}$  en  $\omega$ . Los parámetros de celda se determinaron y refinaron por el ajuste de mínimos cuadrados de todas las reflexiones recogidas. La estructura se resolvió por métodos directos y se refinó aplicando la matriz completa de mínimos cuadrados sobre  $F^2$  con parámetros térmicos anisotrópicos para todos los átomos, a excepción de los hidrógenos. Los átomos de hidrógeno se han situado sobre las posiciones calculadas geométricamente y se han refinado de manera isotópica con respecto a los átomos a los que se encuentran unidos, con excepción de los hidrógenos de las moléculas de agua, que se localizaron en sucesivos mapas de diferencias de Fourier. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el software SHELX-97<sup>3</sup>. Tras el refinamiento, se detectó la presencia de densidad electrónica residual correspondiente al disolvente como grupos desordenados en las regiones vacías. Esta densidad electrónica residual se modelizó utilizando el programa SQUEEZE, que es parte del paquete PLATON<sup>4</sup>, que permite evaluar la contribución del disolvente desordenado y eliminar esta contribución del conjunto de datos de intensidad.

### B) Difracción de neutrones

Los experimentos de difracción de neutrones ("Neutron Poder Diffraction", NPD) se realizaron en el Instituto Laue-Langevin (ILL) de Grenoble, Francia. Para los

---

<sup>1</sup> Rietveld, H. M. J. *Appl. Crystallogr.* **1969**, 2(2), 65-71.

<sup>2</sup> Rodríguez-Carvajal, J. *Phys. B* **1993**, 192(1-2), 55-56.

<sup>3</sup> Sheldrick, G. M. *SHELX-97*; University of Göttingen, Germany, **1997**.

<sup>4</sup> Speck, A. L. *PLATON*; Utrecht University: Utrecht, The Netherlands, **2005**.

## IV. Técnicas Experimentales

---

estudios de alta resolución a temperaturas  $5\text{ K} < T < 400\text{ K}$  se utilizó el siguiente equipo:

- Difractómetro de polvo de alta resolución D2B, con una longitud de onda de  $1.594\text{ Å}$ , en este equipo el detector barre desde  $0^\circ$  hasta  $160^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$ .

Los datos de difracción se analizaron por el método Rietveld<sup>1</sup> usando el programa de cálculo FULLPROF<sup>2</sup>.

### C) Microscopía electrónica de transmisión

El estudio por difracción de electrones y microscopía electrónica de alta resolución se ha realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME) de la Universidad Complutense de Madrid.

La preparación de las muestras se lleva a cabo moliendo manualmente una pequeña cantidad de las mismas en un mortero de ágata y dispersándolas en n-butanol mediante ultrasonidos. Se depositan unas gotas de la dispersión sobre una rejilla de cobre de  $3\text{ mm}$  de diámetro recubierta de una película de polivinil-formal sobre la que se ha depositado una capa de carbono.

La difracción de electrones de área seleccionada ("*Selected Area Electron Diffraction*", SAED) y el estudio por microscopía electrónica de alta resolución ("*High Resolution Transmission Electron Microscopy*", HRTEM) se ha llevado a cabo en distintos equipos:

- Microscopio electrónico JEOL 2000FX con un voltaje de aceleración de  $200\text{ kV}$  y resolución entre puntos de  $0.31\text{ nm}$  y de  $0.22\text{ nm}$  entre líneas. Los experimentos en este microscopio se llevaron a cabo usando un portamuestras goniométrico de doble inclinación ( $\pm 45^\circ$ ) y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X *LINK ISIS 300*.
- Microscopio electrónico JEOL JEM 2100 con un cañón de electrones termoiónico de  $\text{LaB}_6$ , voltaje de aceleración de  $200\text{ kV}$  y resolución entre puntos de  $0.25\text{ nm}$ . Los experimentos en este microscopio se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ( $\pm 30^\circ$ ).
- La microscopía electrónica de transmisión de *alta resolución* se realizó en un microscopio electrónico de emisión de campo JEOL JEM 3000 F, con una tensión de aceleración de  $300\text{ kV}$ , resolución entre puntos de  $0.17\text{ nm}$  en modo TEM y  $0.14\text{ nm}$  en modo STEM. Los experimentos se llevaron a cabo usando un portamuestras de doble inclinación ( $\pm 25^\circ$ ). En modo STEM ("*Scanning-Transmission Electron Microscopy*") se utilizó un detector de campo oscuro y altos ángulos ("*High Angle Annular Dark Field*", HAADF) para la adquisición de imágenes de contraste Z. Este microscopio está equipado con un espectrómetro ENFINA de pérdida de energía de los electrones ("*Electron Energy Loss Spectroscopy*", EELS) con una resolución de energía de  $1.3\text{ eV}$ .
- El estudio de los materiales con resolución atómica se llevó a cabo en un microscopio JEOL JEM-ARM 200 cF con aberración corregida en la lente condensadora y cañón de cátodo frío. Los experimentos se llevaron a cabo a voltajes de aceleración de  $80$  y  $200\text{ kV}$  con una resolución espacial en modo STEM de  $0.11$  y  $0.08\text{ nm}$ , respectivamente en un portamuestras de doble inclinación ( $\pm 25^\circ$ ). En modo TEM la resolución espacial es de  $0.2\text{ nm}$ . En modo STEM, las imágenes HAADF y las imágenes anulares de alto ángulo ("*Annular Bright Field*", ABF) se adquirieron empleando detectores angulares con

semiángulos de colección de 90-240 mrad y 11-24 mrad, respectivamente. Este microscopio está equipado con un espectrómetro EELS *GIF-Quantum* con una resolución en energía de hasta 0.4 eV a 200 kV con función de Dual-EELS y un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos X *Oxford Instruments*.

El procesado de las imágenes se ha realizado con el software *Digital Micrograph* diseñado por Gatan. A partir de éste se han obtenido las transformadas de Fourier ("*Fast Fourier Transform*", FFT) de las imágenes experimentales, así como el filtrado y eliminación de ruido de las mismas mediante la selección de los máximos de difracción de la FFT y la realización posterior de la transformada de Fourier inversa (IFFT).

El tratamiento de los espectros EELS individuales se ha realizado con el software *Digital Micrograph* diseñado por Gatan.

### IV.3.2. Técnicas de caracterización espectroscópicas.

#### A) Espectroscopía de pérdida de energía de los electrones

Esta técnica se caracteriza por analizar la pérdida de energía de los electrones dispersados inelásticamente, al iluminar un área de un cristal con el haz de electrones. Como la interacción electrónica se da en el seno de la muestra, permite obtener información sobre la estructura interna de la materia.

El haz transmitido se dirige a un espectrómetro de alta resolución que separa los electrones en función de su energía cinética y produce un espectro de pérdida de energía de los electrones.

De estos espectros se puede obtener información sobre la estructura electrónica y cristalográfica de un material: composición química, estado de oxidación de los elementos, entorno cristalino, detección y cuantificación de elementos ligeros e incluso información sobre el espesor de la muestra.

El estudio de las muestras por EELS se realizó en un microscopio electrónico *JEOL JEM-ARM200cF* de emisión de cátodo frío con corrector de la aberración esférica en la lente condensadora (densidad de emisión de la corriente  $\sim 1.4 \cdot 10^{-9}$  A y tamaño de sonda  $\sim 0.08$  nm) acoplado a un espectrómetro *GIF-Quantum*.

Los detalles experimentales de los diferentes estudios realizados por EELS se describen en los diferentes apartados de esta memoria.

#### B) Espectroscopía Raman

Los experimentos micro-Raman se realizaron en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) en un microscopio *Olympus* (objetivos x20 y x100) con un filtro "*super-notch-plus*" de *Kaiser* y usando la línea de excitación de 488 nm de un láser de  $\text{Ar}^+$  (potencia incidente de  $\sim 1$ -2 mW). La luz dispersada se analizó con un monocromador *Jobin-Yvon HR-460* acoplado a una cámara CCD *Peltier cooled Synapse*. Las medidas se realizaron con geometría de retro-dispersión y, en algunos casos, se analizó la polarización de la luz dispersada.

## IV. Técnicas Experimentales

---

Los espectros se corrigieron teniendo en cuenta la respuesta experimental del sistema. La luz del láser incidente produce calentamiento local de la muestra, por lo que se redujo la densidad de energía usando filtros neutros.

Para las medidas a baja temperatura (hasta 77 K) se usó un criostato Oxford de flujo de helio.

Las muestras se prepararon dispersando una pequeña cantidad de polvo en KBr y sometiendo esta mezcla a presión para conseguir una pastilla. De esta manera se disipa mejor el calor producido por la fuente láser y se consigue mejorar el contacto térmico dentro del criostato.

### C) Espectroscopía de reflectancia difusa

Las medidas de reflectancia difusa en el rango visible del espectro (380-720 nm) se han realizado en la Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Diseño Industrial de la Universidad Politécnica de Madrid (UPM) en un *espectrómetro Luci 100*, utilizando el observador patrón de 10 °, el iluminante patrón D65 y una geometría de observación d/8 °.

Las medidas de baja temperatura (77 K) se realizaron sumergiendo la muestra en N<sub>2</sub> líquido.

Las coordenadas de color L, a\*, b\* en el espacio colorimétrico CIELAB han sido estimadas a partir de los espectros de reflectancia difusa obtenidos a temperatura ambiente y a 77 K.

## IV.4. Caracterización Magnética

Las medidas magnéticas se han realizado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del CSIC con un magnetómetro SQUID ("*Superconducting Quantum Interference Device*") de la casa comercial *Quantum Design* modelo MPMS-5S, que mide tanto en susceptibilidad AC como DC. El magnetómetro está configurado específicamente para el estudio de pequeñas muestras sobre un rango de temperaturas de 1.5 a 400 K y de campo magnético (de 5 a -5 T). Para la caracterización magnética de los materiales preparados se han realizado distintos tipos de medidas:

- Medida de magnetización-DC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. Se han realizado dos tipos de medida: ZFC ("*Zero Field Cooled*") en la que se baja desde temperatura ambiente hasta 2 K sin campo magnético aplicado y FC ("*Field Cooled*") en la que la disminución de la temperatura se lleva a cabo bajo un campo aplicado con el que posteriormente se efectúa la medida.
- Medida de magnetización-AC en función de la temperatura bajo un campo magnético aplicado. En esta medida se combina un voltaje de campo AC con un sistema de detección instalado en el SQUID. El campo de medición permite medidas AC del momento magnético de la muestra con una resolución de  $5 \cdot 10^{-12} \text{ A} \cdot \text{m}^2$  en un rango de frecuencia de 0.001-1000 Hz.
- Medida de magnetización en función del campo magnético. El campo máximo aplicado depende del equipo en el que se realice la medida ( $5 \cdot 10^4$  Oe en el SQUID o  $9 \cdot 10^4$  Oe en el PPMS). La temperatura se mantiene constante durante la medida.

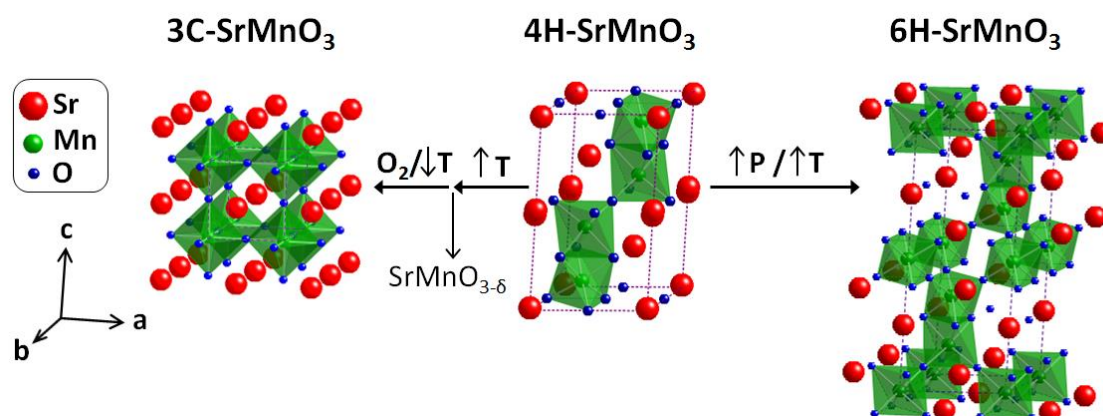
## V. El sistema $\text{SrMnO}_3$



## V.1. Introducción

Como ya se ha mencionado anteriormente, el óxido mixto  $\text{SrMnO}_3$  puede estabilizarse con tres estructuras distintas: tipo perovskita cúbica (3C) y dos politipos hexagonales  $(\text{hc})_2\text{-}4\text{H}$  y  $(\text{hcc})_2\text{-}6\text{H}$ . La fase estable en condiciones ordinarias es la  $4\text{H-SrMnO}_3$ <sup>1</sup> (figura V.1.1).

El aumento de la presión estabiliza politipos con mayor relación de capas cúbicas/hexagonales. La introducción de capas cúbicas en un politipo hexagonal aumenta la distancia metal-metal, disminuyendo las repulsiones electrostáticas generadas por el acercamiento de los cationes con el aumento de la presión. Cuando la fase  $(\text{hc})_2\text{-}4\text{H}$  se somete a presiones elevadas, se transforma en la  $(\text{hcc})_2\text{-}6\text{H}$ <sup>2</sup> (figura V.1.1), con mayor proporción de capas cúbicas por celda unidad. Por otro lado, también puede estabilizarse el óxido  $\text{SrMnO}_3$  con estructura tipo perovskita cúbica<sup>3</sup>. En condiciones de alta temperatura, la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  pierde oxígeno progresivamente; esta pérdida de oxígeno conlleva la reducción del  $\text{Mn(IV)} \rightarrow \text{Mn(III)}$ , que lleva asociada, a su vez, una disminución del factor de tolerancia del Goldschmidt ( $t$ ), estabilizándose varias fases de distinta simetría que derivan de un empaquetamiento cúbico de capas  $\text{SrO}_3$ . La oxidación topotáctica de estas fases (en atmósfera de oxígeno y a bajas temperaturas) permite estabilizar el óxido  $\text{SrMnO}_3$  con la subred aniónica completa y todo el Mn en estado de oxidación IV, manteniendo la estructura cúbica (figura V.1.1).



**Figura V.1.1.** Representación estructural de los politipos que adopta el óxido  $\text{SrMnO}_3$ . Se indican las condiciones en las que el politipo 4H se transforma en los politipos 3C y 6H.

La acomodación de la variación de composición aniónica en el sistema  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $0 < \delta \leq 0.5$ ) ha sido estudiada por diferentes autores. La reducción del  $\text{Mn(IV)}$  a  $\text{Mn(III)}$ , aun en muy pequeña proporción, rompe la secuencia hchc del politipo hexagonal 4H y da lugar a la formación de fases con empaquetamiento cúbico de las capas  $\text{SrO}_3$ , cuya microestructura depende de la concentración de vacantes oxígeno presentes en la muestra. De hecho, la fase 4H sólo es estable en un margen de composición muy

<sup>1</sup> Kuroda, K.; Ishizawa, N.; Mizutani, N.; Kato, M. *J. Solid State Chem.* **1981**, 38, 297-299.

<sup>2</sup> Belik, A. A.; Matsushita, Y.; Katsuya, Y.; Tanaka, M.; Kolodiaznyi, T.; Isobe, M.; Takayama-Muromachi, E. *Phys. Rev. B* **20011**, 84, 094438.

<sup>3</sup> Negas, T.; Roth, R. S. *J. Solid State Chem.* **1970**, 1, 409-418.



estrecho. La incorporación de vacantes aniónicas, de forma desordenada, da lugar a fases con empaquetamiento cúbico hasta una composición  $\text{SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta \leq 0.26$ ). Para la composición  $\text{SrMnO}_{2.56}$ , se estabiliza una fase de simetría ortorrómbica en la que los Mn se encuentran en coordinación de pirámide de base cuadrada. Sin embargo, recientemente, se han podido estabilizar dos fases con vacantes aniónicas ordenadas que dan lugar a distintas superestructuras de la perovskita cúbica. Éstas son, una fase de simetría monoclinica  $\text{Sr}_7\text{Mn}_7\text{O}_{19}$  ( $\text{SrMnO}_{2.71}$ ) y otra de simetría tetragonal  $\text{Sr}_5\text{Mn}_5\text{O}_{13}$  ( $\text{SrMnO}_{2.6}$ )<sup>4,5</sup>. Estas fases pueden considerarse los términos  $n=3$  y  $n=1$ , respectivamente, de la serie homóloga  $\text{Sr}_{4+n}\text{Mn}^{3+}_4\text{Mn}^{4+}_n\text{O}_{10+3n}$  en la que cuatro pirámides de base cuadrada  $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_5]$  y  $n$  octaedros  $[\text{Mn}^{4+}\text{O}_6]$  se alternan de forma ordenada en el plano  $ab$ . Finalmente, cuando todo el Mn se encuentra en estado de oxidación (III), se obtiene una fase de simetría ortorrómbica que se mantiene estable en el rango de composición  $0.44 \leq \delta \leq 0.5$ , siendo el óxido  $\text{Sr}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ <sup>3,6,7</sup> el término  $n=0$  de la anterior serie homóloga.

El óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$ , preparado en “bulk” o masivo mediante métodos clásicos de síntesis a alta temperatura, ha sido bien caracterizado tanto desde el punto de vista estructural, como de sus propiedades magnéticas.

De manera general, las manganitas  $\text{AMnO}_3$  (A: Ca, Sr, Ba) presentan un orden AFM a largo alcance denominado de tipo  $G^8$ , en el que cada  $\text{Mn}^{4+}$  se acopla antiparalelamente con los seis átomos de Mn más próximos vía interacciones de superintercambio  $t_{2g}(\text{Mn}^{4+})-2_{p\pi}(\text{O})-t_{2g}(\text{Mn}^{4+})$ .

El comportamiento magnético del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  bulk se comenzó a estudiar en la década de los 70 por Chamberland *et al.*<sup>9</sup>, que observaron un máximo muy ancho en la representación de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en torno a 350 K, que asociaron con la temperatura de Néel ( $T_N$ ). Por encima de esta temperatura, este óxido se comportaba como un material paramagnético (PM) siguiendo la ley de Curie-Weiss. No fue hasta 1988 cuando Battle *et al.*<sup>10</sup> gracias al uso combinado de medidas de susceptibilidad magnética, difracción de neutrones y espectroscopía Mössbauer, determinaron de manera inequívoca que el alineamiento AFM a largo alcance de los spines entre dímeros tiene lugar a  $278 \pm 5$  K y asocian el máximo de susceptibilidad a  $\sim 350$  K a orden AFM a corto alcance debido al superintercambio dentro de los dímeros  $\text{Mn}_2\text{O}_9$ .

Mediante cálculos de DFT (“Density Functional Calculations”) se determinó que el estado magnético de menor energía era el correspondiente a los spines alineados antiparalelamente respecto de todos sus vecinos dando lugar a un comportamiento AFM de tipo  $G^{11}$  (**figura V.1.2**), como se ha mencionado anteriormente. No se observa la componente FM que cabría esperar, de acuerdo con las reglas de Goodenough-Kanamori-Anderson<sup>12,13,14</sup>, que corresponde a la interacción  $t_{2g}(\text{Mn}^{4+})-2_{p\pi}(\text{O})-t_{2g}(\text{Mn}^{4+})$  a  $90^\circ$  de los Mn que comparten caras. Esto es debido a que, tanto en el caso del  $\text{SrMnO}_3$

---

<sup>4</sup> Suescun, L.; Chmaissem, O.; Mais, J.; Dabrowski, B.; Jorgensen, J. D. *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 1698–1707.

<sup>5</sup> Suescun, L.; Dabrowski, B. *Acta Cryst.* **2008**, *B64*, 177–186.

<sup>6</sup> Caignaert, V.; Nguyen, M.; Hervieu, M.; Raveau, B. *Mat. Res. Bull.* **1985**, *20*, 479–484.

<sup>7</sup> Moria, T.; Inoue, K.; Kamegashira, N.; Yamaguchi, Y.; Ohoyama, K. *J. Alloys Compd.* **2000**, *296*, 92–97.

<sup>8</sup> Wollan, E. O.; Khoeler, W. C. *Phys. Rev.* **1955**, *100* (2), 545–563.

<sup>9</sup> Chamberland, B. L.; Sleight, A. W.; Weiher, J. F. *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 506–511.

<sup>10</sup> Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Jones, C. W. *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 60–66.

<sup>11</sup> Søndén, R.; Stølen, S.; Ravindran, P.; Grande, T.; Hanfland, M. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 144102.

<sup>12</sup> Goodenough, J. B. *Phys. Rev.* **1955**, *100*(2), 564–573.

<sup>13</sup> Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, *10*(2-3), 87–98.

<sup>14</sup> Anderson, P. *Phys. Rev.* **1959**, *115*(1), 2–13.

como en el de otras perovskitas hexagonales o materiales relacionados<sup>15,16</sup>, el ángulo de superintercambio O-Mn-O es distinto a  $90^\circ$  ( $81.4^\circ$  en el  $\text{SrMnO}_3$ ).

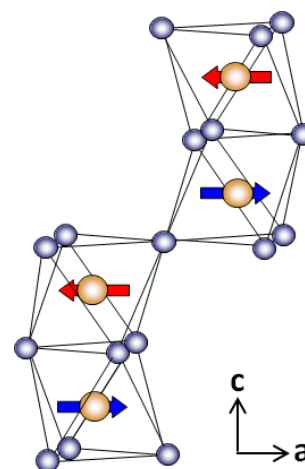
Daoud-Aladine *et al.*<sup>17</sup> proponen, basándose en los resultados obtenidos por espectroscopía Raman y difracción de neutrones, que la interacción magnética a 350 K podría estar asociada a algún tipo de transición estructural. No obstante, no llegan a correlacionar el comportamiento estructural y magnético.

Finalmente, en un reciente trabajo realizado por A. Belik<sup>18</sup>, se detecta la presencia de "Exchange Bias" (EB) negativo para este óxido que los autores asocian a la presencia de impurezas magnéticas en el  $\text{SrMnO}_3$  de tipo  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Aunque las propiedades eléctricas y magnéticas han sido ampliamente estudiadas en este óxido<sup>11,19,20</sup>, las propiedades ópticas han sido poco exploradas. Recientemente, se ha observado que el  $\text{SrMnO}_3$  presenta termocromismo a baja temperatura (140 K)<sup>21</sup>.

En este punto, es necesario destacar que el abanico de propiedades físicas y de campos de aplicación que pueden presentar este tipo de materiales, se abre drásticamente con la disminución del tamaño de partícula. La reactividad química, las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de un material pueden ser mejoradas y/o modificadas en función de tanto el tamaño, como la forma de estas partículas dando lugar a nuevas propiedades físico-químicas. Una de las aplicaciones más investigadas es la catálisis debido, entre otros factores, al gran aumento de la relación superficie/volumen de estos nanomateriales respecto al material masivo. Esto se ha hecho notar, por ejemplo, en los recientes trabajos publicados el pasado año sobre la actividad del  $\text{SrMnO}_3$  en determinados procesos catalíticos: combustión de acetona, de hidrocarburos o en la oxidación de  $\text{CO}$ <sup>22,23,24</sup>.

Una gran parte de los métodos de síntesis que se utilizan para preparar nanomateriales son procesos complejos, con múltiples etapas y que requieren un complicado control de las condiciones de reacción para obtener un material con forma y tamaño de partícula homogéneo. En este sentido, es necesario desarrollar estrategias de síntesis más sencillas y con menor número de variables a controlar que nos permitan obtener nanopartículas monodispersas de óxidos con estructura relacionada con el tipo perovskita donde, hasta el momento, el número de trabajos sistemáticos orientados a la preparación de nanopartículas con forma y tamaño controlados es todavía muy escaso.



**Figura V.1.2.** Representación del modelo magnético de tipo AFM1 para el politipo 4H- $\text{SrMnO}_3$ .

<sup>15</sup> Adkin, J. J.; Hayward, M. A. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 70-76.

<sup>16</sup> Geertsma, W.; Khomskii, D. *Phys. Rev. B.* **1996**, 54 (5), 3011-3014.

<sup>17</sup> Daoud-Aladine, A.; Martin, C.; Chapon, L. C.; Hervieu, M.; Knight, K. S.; Brunelli, M.; Radaelli, P. *G. Phys. Rev. B.* **2007**, 75, 104417.

<sup>18</sup> Belik, A. A. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, 83, 074073.

<sup>19</sup> Ma, C. -L.; Wang, X. -D.; Song, X. -H.; Hao, X. *Phys. Lett. A* **2010**, 374, 2388-2391.

<sup>20</sup> Ni, J. *Physica B* **2010**, 405, 3638-3641.

<sup>21</sup> Heiras, J.; Pichardo, E.; Mahmood, A.; López, T.; Pérez-Salas, R.; Siqueiros, J. M.; Blanco, O.; Castellanos, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 591-595.

<sup>22</sup> Doroftei, C.; Popa, P. D.; Rezlescu, E.; Rezlescu, N. *J. Alloys Compd.* **2014**, 584, 195-198.

<sup>23</sup> Ghiasi, M.; Malekzadeh, A. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **2014**, 27 (4), 635-641.

<sup>24</sup> Rezlescu, N.; Rezlescu, E.; Popa, P. D.; Doroftei, C.; Ignat, M. *Composites: Part B* **2014**, 60, 515-522.

En el sistema  $\text{SrMnO}_3$  se han realizado diferentes aproximaciones para conseguir un método de síntesis que conduzca al control de la morfología y el tamaño de partícula. En general, por métodos de química suave sólo ha sido posible obtener micropartículas con distinta morfología. Spooren y Walton<sup>25</sup> publicaron la primera síntesis hidrotermal del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  monofásico a partir de sulfatos metálicos y  $\text{KMnO}_4$  como reactivos en un medio básico concentrado (240 °C/ 24 h). Las partículas obtenidas presentaban alto grado de dispersión de tamaños así como una morfología heterogénea, puesto que se observaron tanto prismas hexagonales alargados (10  $\mu\text{m}$  de largo), como un gran número de partículas con tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$  adheridas a estos. Más recientemente, Zhu *et al.*<sup>26</sup> mostraron la influencia de las condiciones de preparación en la morfología de las partículas de  $\text{SrMnO}_3$  sintetizadas por vía hidrotermal. Obtuvieron partículas con forma de rombo de 3-4  $\mu\text{m}$  usando  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  como reactivos, o partículas con forma de barras de 3  $\mu\text{m}$  de diámetro y 30  $\mu\text{m}$  de longitud cuando se preparan a partir de  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  y  $\text{SrSO}_4$ . En ningún caso se obtuvieron nanopartículas. Si la síntesis hidrotermal es asistida por microondas<sup>27</sup>, se acortan los tiempos de reacción a 1 h y, de esta forma y utilizando como reactivos nitratos metálicos,  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{KOH}$ , y  $T=210$  °C, se obtienen partículas de morfología homogénea pero, de nuevo, en la microescala.

El método de síntesis con el que se ha conseguido obtener la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  con menor tamaño de partícula es la descomposición de un precursor metal-orgánico. Gil de Muro *et al.*<sup>28,29</sup> preparan un compuesto heteronuclear,  $[\text{SrMn}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , que descompone a 650-700 °C al aire, dando lugar al óxido  $\text{SrMnO}_{2.95}$ . La morfología y el tamaño de las partículas es homogéneo, por debajo de la micra, pero sin alcanzar la nanoescala.

Se han descrito algunos experimentos en los que se han podido obtener algunas nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  pero siempre acompañadas de fases secundarias o impurezas. Este es el caso de la síntesis sol-gel por el método de los citratos<sup>30</sup>, en el que obtienen nano y micropartículas polidispersas de  $\text{SrMnO}_3$  acompañadas de  $\text{SrCO}_3$  y distintos óxidos de Sr y Mn; o el de las refs. 22, 24, en las que se describe la preparación de nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  por el método de auto-combustión con alcohol polivinílico, con resultados similares a los del trabajo citado anteriormente; nano (~ 50 nm, calculado) y micropartículas polidispersas, sin llegar a obtener nunca una fase pura de  $\text{SrMnO}_3$ . En cualquier caso, y hasta el momento, no se ha obtenido el óxido mixto  $4\text{H-SrMnO}_3$  monofásico con tamaño de partícula nanométrico.

Los siguientes apartados muestran los resultados obtenidos en la síntesis de partículas de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  de diferente morfología mediante distintos métodos de preparación así como la caracterización estructural y magnética de los mismos: síntesis hidrotermal (apartado V.2), descomposición térmica de precursores organometálicos (apartado V.3) y otros métodos de síntesis de química suave (molienda mecánica, coprecipitación de sales metálicas, pirólisis de un aerosol, etc.) que se recogen en el apartado V.5.

En el apartado V.4.1 de esta memoria, se estudian las propiedades termocrómicas del  $\text{SrMnO}_3$  preparado con distinta morfología y tamaño de partícula.

---

<sup>25</sup> Spooren, J.; Walton, R. I. *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 1683–1691.

<sup>26</sup> Zhu, J.; Liu, J.; Wang, H.; Zhu, M.; Yan, H. *Cryst. Res. Technol.* **2007**, 42 (3), 241–246.

<sup>27</sup> Rizzuti, A.; Viviani, M.; Corradi, A.; Nanni, P.; Leonelli, C. *Solid State Phen.* **2007**, 128, 21–24.

<sup>28</sup> Gil de Muro, I.; Mautner, F. A.; Insausti, M.; Lezama, L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3243–3251.

<sup>29</sup> Gil de Muro, I.; Insausti, M.; Lezama, L.; Pizarro, J. L.; Arriortua, M. I.; Rojo, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 9352943.

<sup>30</sup> Khazaei, M.; Malekzadeh, A.; Amini, F.; Mortazavi, Y.; Khodadadi, A. *Cryst. Res. Technol.* **2010**, 45 (10), 1064-1068.

Por último, en el apartado V.4.2 se realiza un estudio preliminar de la actividad catalítica de nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  en la reacción de oxidación de CO a  $\text{CO}_2$ .



## V.2. Preparación del óxido $4\text{H-SrMnO}_3$ por síntesis hidrotermal

Este apartado se dedica a la síntesis hidrotermal del óxido  $\text{SrMnO}_3$  como método de obtención de partículas con morfología controlada así como al estudio del comportamiento magnético de éstas. La síntesis se lleva a cabo a partir de precursores de Sr y Mn, sulfatos y cloruros, y  $\text{KMnO}_4$  en medio básico concentrado ( $\text{KOH}$ ), variando las condiciones de preparación, temperatura, tiempo y concentración de  $\text{KOH}$ . El trabajo experimental consistió en la variación sistemática de los parámetros que gobiernan este método de síntesis: pH, temperatura y tiempo de reacción, precursor, etc. con el fin de establecer la influencia de éstos en la morfología y pureza del producto final obtenido.

V.2.1. “Understanding internal mechanisms to obtain nanomanganites by hydrothermal synthesis: the particular case of  $4\text{H-SrMnO}_3$ ”CRYSTAL  
GROWTH  
& DESIGN

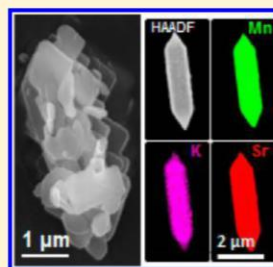
Article

pubs.acs.org/crystal

Understanding Internal Mechanisms To Obtain Nanomanganites by Hydrothermal Synthesis: The Particular Case of  $4\text{H-SrMnO}_3$ Irma N. González-Jiménez,<sup>†</sup> Almudena Torres-Pardo,<sup>†,‡</sup> Mar García-Hernández,<sup>§</sup>  
José M. González-Calbet,<sup>†,||</sup> Marina Parras,<sup>†</sup> and Áurea Varela<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Departamento de Química Inorgánica I, Facultad de CC Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain<sup>‡</sup>CEI Campus Moncloa, UCM-UPM, 28041 Madrid, Spain<sup>§</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain<sup>||</sup>Centro Nacional de Microscopía Electrónica (CNME), 28040 Madrid, Spain

Supporting Information

**ABSTRACT:** We have determined why hydrothermal synthesis is not an adequate method to obtain nanoparticles in the Sr-Mn-O system. At high KOH concentration, which is more appropriate for obtaining nanoparticles, Sr is partially incorporated inside an intermediate  $(\text{K,Sr})_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  layered phase that prevents the formation of  $4\text{H}$ -nanoparticles. Numerous experiments have been performed, screening the parameters involved in such processes (precursors, pH, temperature, etc.) in order to understand their influence on the shape, size, and purity of the  $4\text{H}$ -final product. On analyzing the experimental results obtained by XRD, TEM, TGA, and EDS, among others, some peculiarities of the synthetic procedure were detected, including the appearance of side phases,  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  nanoribbons or the above-mentioned birnessite-type  $(\text{K,Sr})_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  phase, and the insertion of  $\text{K}^+$  within the  $4\text{H}$ -phase prepared at high KOH concentration. Magnetic features are also discussed.



## ■ INTRODUCTION

With the current global interest in energy efficiency, green synthesis techniques have been investigated in attempts to limit the industrial usage and waste of energy. Conventional solid-state inorganic synthesis methods usually require high temperatures and long reaction times, consuming large amounts of energy. Accordingly, materials scientists are seeking new strategies to create adequate functionalities, including alternative soft chemistry methods that are being extensively explored.

The functionality of a given material is, among other features, highly dependent on its texture; therefore, considerable research activity has been devoted to investigating the morphology dependencies of catalytic, magnetic, electric, etc. properties of the materials. Manganese-related perovskites have attracted great interest because of their outstanding functional properties.<sup>1,2</sup> Although the magnetic and electric properties of these materials have been intensively studied, manganites are still subjects of research because of their potential applications in electronic devices and, as suggested very recently, as promising materials for catalytic applications.<sup>3</sup> These materials are commonly prepared using the conventional solid-state reaction, but in recent years soft chemistry methods have been developed and employed for the synthesis of micrometer or sub-micrometer particles.<sup>4–6</sup> Among these methods, hydrothermal synthesis has become one of the most important techniques due to its ease of use, its cost-effectiveness, its relatively mild reaction conditions (low temperature, aqueous

solution, reasonably nontoxic reagents), and its ability to obtain a wide assortment of materials in a single-step process.<sup>7</sup>

There are numerous works in which both manganites and hydrothermal synthesis are blended to attain particles on the sub-micro- or nanoscale. For example, Spooren et al.<sup>8</sup> prepared well-formed  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  cube-shaped crystallites of  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  dimension with a narrow particle size distribution, but by varying the pH, temperature, or autoclave filling volume,  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{MnO}_3$  flower-like particles could be obtained as well as nano- or microcubes.<sup>9</sup> Querejeta et al.<sup>10</sup> also reported an extensive study on how hydrothermal conditions affect the size control of  $2\text{H-BaMnO}_3$  particles and their magnetic properties in turn.

Concerning the hydrothermal preparation of  $4\text{H-SrMnO}_3$  in KOH medium, two works have been reported previously. Spooren et al.<sup>11</sup> described the first hydrothermal synthesis of perovskite-related manganites. From a reagent mixture of metal sulfates,  $\text{KMnO}_4$ , and KOH, the successful hydrothermal synthesis of  $4\text{H-SrMnO}_3$  was achieved at  $240^\circ\text{C}$ . The obtained product contained blade-shaped crystallites of a large variety of sizes in the micrometer range. In a later work using hydrothermal conditions, Zhu et al.<sup>12</sup> prepared  $\text{SrMnO}_3$  microcrystallites with different morphologies by using different reagents as starting materials. Until now, this had been the only

Received: December 18, 2014

Revised: February 27, 2015

Published: March 26, 2015

ACS Publications

© 2015 American Chemical Society

2192

DOI: 10.1021/cg501835p  
Cryst. Growth Des. 2015, 15, 2192–2203

Supporting information

For

**Understanding internal mechanisms to obtain nanomanganites by hydrothermal synthesis: the particular case of  $4\text{H-SrMnO}_3$**

Irma N. González-Jiménez<sup>1</sup>, Almudena Torres-Pardo<sup>1</sup>, Mar García-Hernández<sup>2</sup>, José M. González-Calbet<sup>1, 3</sup>, Marina Parras<sup>1</sup>, Áurea Varela<sup>1, \*</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, Departamento de Química Inorgánica I, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

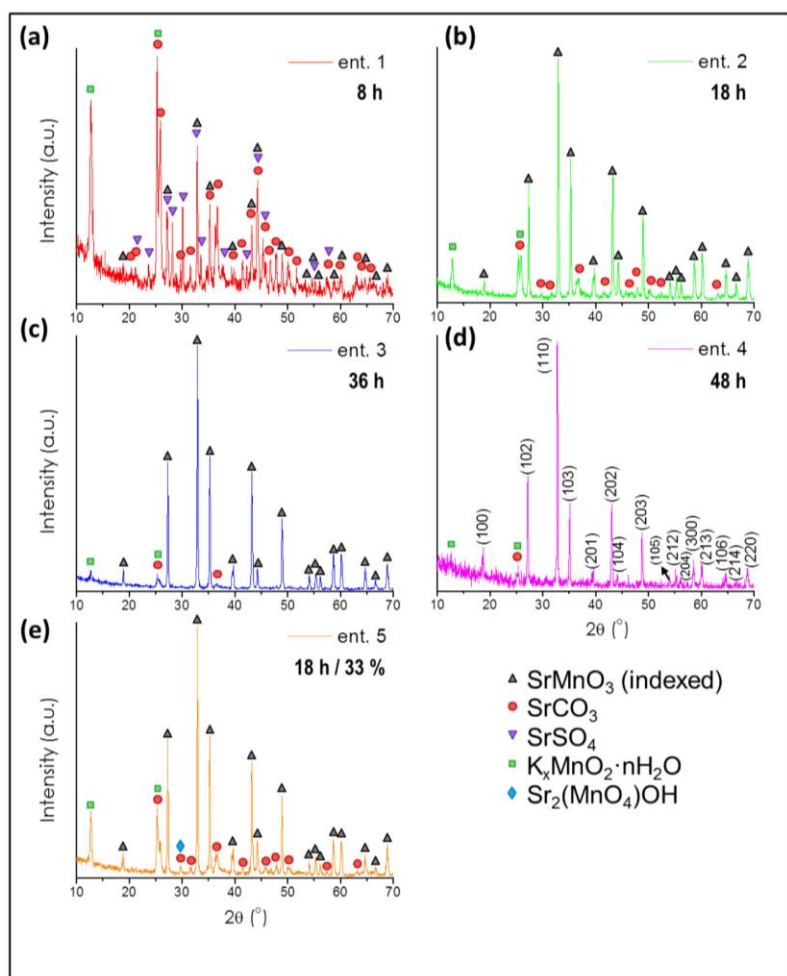
<sup>3</sup>Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid, Spain

E-mail: [aurea@ucm.es](mailto:aurea@ucm.es)

<b>1. X-ray diffraction characterization of samples prepared from sulfates at <math>[\text{KOH}] = 26 \text{ M}</math> (set S1)</b>	S2
<b>2. Structural characterization of the secondary phases present in the products obtained by hydrothermal synthesis</b>	
a. High KOH concentration: Birnessite-type K-Mn layered phase	S3
b. Low KOH concentration: Mn-rich nanoribbons	S4
<b>3. Results and discussion of experiments performed at <math>[\text{KOH}] = 15 \text{ M}</math></b>	S4
<b>4. Compositional analysis study</b>	
a. EDS and TGA analyses	S8
b. Determination of Mn oxidation state by ELNES analysis	S9
<b>5. Microstructural study</b>	
a. Chloride samples at high KOH concentration	S11
b. Samples at low KOH concentration	S12
<b>6. References</b>	S12



1. X-ray diffraction characterization of samples prepared from sulfates at  $[\text{KOH}] = 26$  M (set S1)



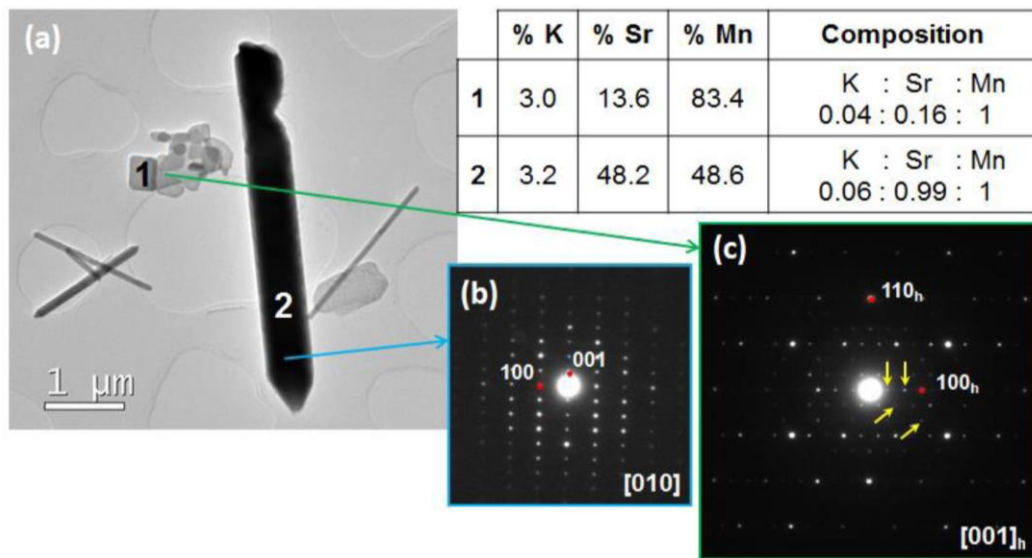
**Figure S1.** X-ray diffraction patterns of hydrothermal samples (set S1) prepared at  $[\text{KOH}] = 26$  M,  $T = 200$  °C and different reaction time. **(a)**  $t = 8$  h, **(b)**  $t = 18$  h, **(c)**  $t = 36$  h, **(d)**  $t = 48$  h and **(e)**  $t = 18$  h / 33 % autoclave filling. Indexation corresponds to  $4\text{H-SrMnO}_3$  ( $P6_3/mmc$ ); red circle, purple triangle, green square and blue rhombus are indicating  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{SrSO}_4$ , birnessite-type  $\text{K}_x\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$  additional phases maxima, respectively.

## 2. Structural characterization of the secondary phases present in the products obtained by hydrothermal synthesis

### a) High KOH concentration: Birnessite-type K-Mn layered phase

Post and Veblen [1] have reported the structural characterization of the layered  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  birnessite-type phase. This compound crystallises in a monoclinic system with space group  $C2/m$  and lattice parameters  $a = 0.5149(2)$  nm,  $b = 0.2843(1)$  nm,  $c = 0.7176(3)$  nm,  $\beta = 100.76(3)^\circ$ . The structure can be described as layers of edge-sharing  $\text{MnO}_6$  octahedra, in which one of each seven Mn sites is vacant, separated by a layer of water molecules. Cations such  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , etc. can be inserted between layers [1, 2]. In experiments performed at high  $[\text{KOH}]$  ( $\geq 15$  M, sets S1-S3), the presence of a related K-Mn birnessite phase has been identified by XRD which is also easily detected by SEM as platelet-like particles (**Figure 1d** in the manuscript).

**Figure S2a** shows a low magnification image acquired for S1-3 sample. Besides the prismatic particles corresponding to the 4H-phase, flat particles with squared morphology are also present. EDS analyses performed on several particles (table in **Figure S1a**) give rise to an average cationic ratio of K : Sr : Mn  $\approx 0.06 : 1 : 1$  for prismatic particles and K : Sr : Mn  $\approx 0.04 : 0.16 : 1$  for the flat ones.



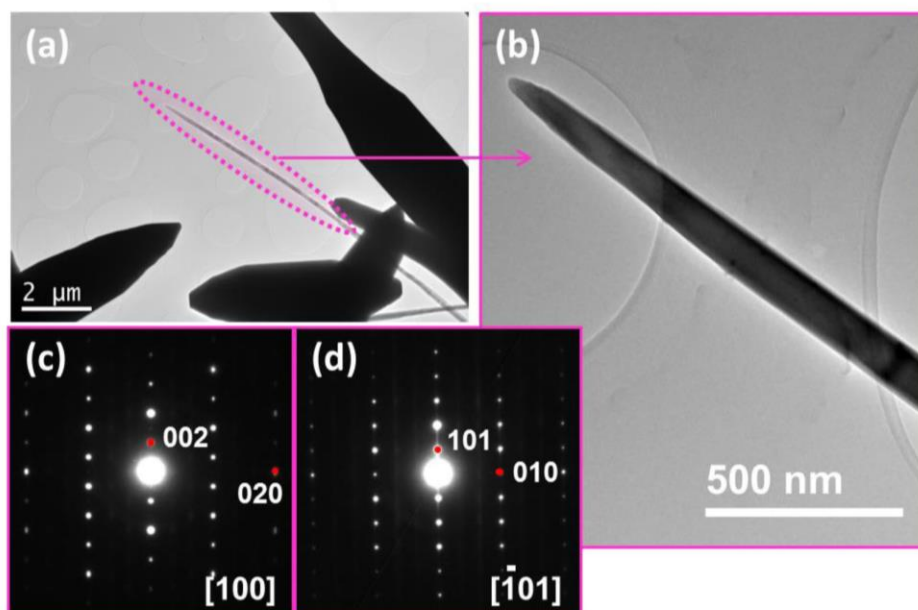
**Figure S2.** (a) Low magnification TEM image of S1-3 sample showing prismatic and squared particles. Compositional EDS results on both types of particles are included. (b) SAED pattern corresponding to  $[010]$  zone axis of a  $4\text{H-K}_{0.06}\text{SrMnO}_3$  particle. (c) SAED pattern along  $c^*$ -axis of a birnessite-type (K,Sr)-Mn layered phase. Yellow arrows mark supercell reflections.

**Figure S2b** shows the SAED pattern corresponding to the prismatic particles where all the maxima can be indexed to the hexagonal unit cell of the  $4\text{H-SrMnO}_3$  polytype ( $P6_3/mmc$  symmetry and lattice parameters close to  $a = 0.54$  nm,  $c = 0.91$  nm) along the  $[010]$  zone axis [3]. In the case of the flat particles, it is worth mentioning that not only K is introduced between  $\text{MnO}$  layers but also a significant amount of Sr has been detected in all checked crystals. The corresponding SAED pattern along  $[001]$  is shown in **Figure S2c**. The more intense spots can be indexed on the basis of a pseudo-hexagonal unit subcell of parameters close to  $a = b = 0.242$  nm according to that previously reported by *Post and Veblen* [1]. Besides, a three-fold superstructure

following the  $a^*$  and  $b^*$  reciprocal axes (marked by yellow arrows) is clearly seen giving rise to a base centered supercell as described by *Drits et al.* [4] for a birnessite with close K : Mn ratio.

b) Low KOH concentration: Mn-rich nanoribbons

At experiments performed at the lowest  $[\text{KOH}]$  ( $\leq 5$  M), the presence of some nanoribbons together with  $\text{SrMnO}_3$  prismatic particles was detected (**Figures 4a and b** of the manuscript). The cationic composition of this secondary phase is close to  $\text{Sr} : \text{Mn} \approx 1 : 3$ . With this cationic ratio,  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  has been previously described in the Sr-Mn-O system [5]. SAED performed on an isolated ribbon for S5-2 sample (**Figure S3b**) shows the characteristic ED patterns for this oxide along  $[100]$  and  $[-101]$  zones axes (**Figures S3c and d**). All reflections can be assigned to an orthorhombic system with  $Pnma$  symmetry and lattice parameters  $a = 0.91334(5)$  nm,  $b = 0.28219(2)$  nm,  $c = 0.12096(7)$  nm, in agreement with ref [6].

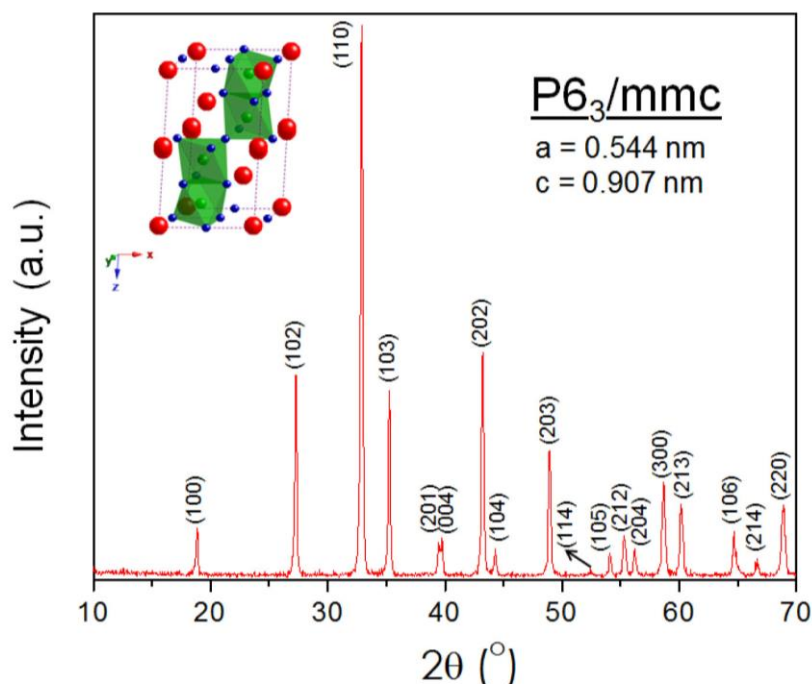


**Figure S3.** (a) Low magnification TEM image of the sample prepared from sulfates at  $[\text{KOH}] = 5$  M,  $T = 200$  °C,  $t = 8$  h (S5-2) showing different kind of particles. Dotted pink circle marks a  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  nanoribbon and (b) its enlargement. SAED patterns corresponding to (c)  $[100]$  and (d)  $[-101]$  zone axes.

### 3. Results and discussion of experiments performed at $[\text{KOH}] = 15$ M

At  $[\text{KOH}] = 15\text{M}$ ,  $4\text{H-SrMnO}_3$  is obtained as single phase for reaction time  $t \geq 8\text{h}$ . **Figure S4** shows the XRD pattern corresponding to the sample obtained for  $[\text{KOH}] = 15$  M,  $t = 8$  h (S3-2). All the maxima can be indexed on the basis of a hexagonal unit cell with  $P6_3/mmc$  symmetry and lattice parameters  $a = 0.544(1)$  nm,  $c = 0.907(2)$  nm, in good agreement with previous results from bulk material [3]. The structure can be described as dimers of face-shared  $\text{MnO}_6$  octahedra linked by the corners following c-axis.



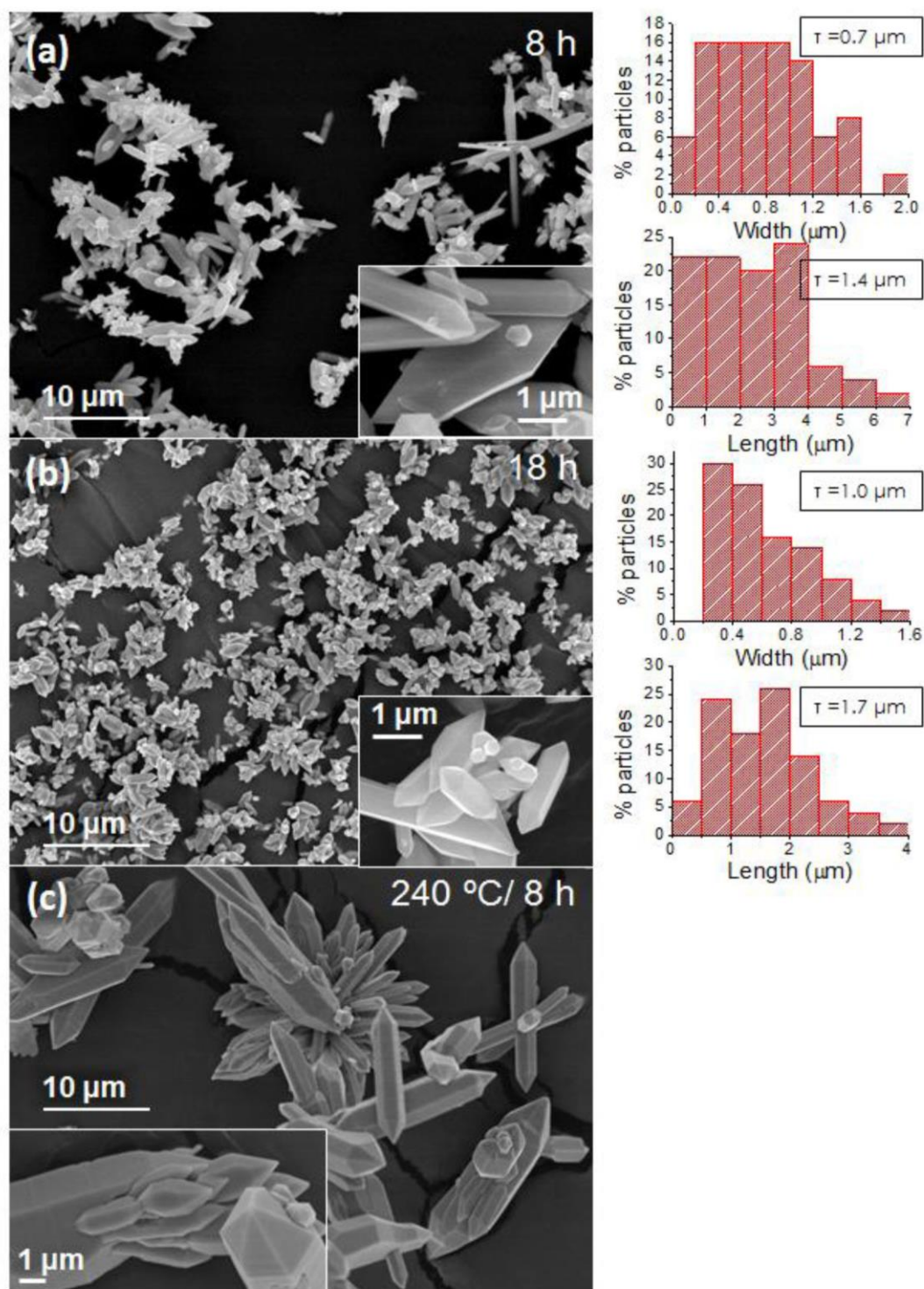


**Figure S4.** XRD pattern of a  $[\text{KOH}] = 15 \text{ M}$ ,  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 8 \text{ h}$  sample (S3-2) showing 4H- $\text{SrMnO}_3$  obtained as a single phase. 4H-structure is also shown.

The morphological features of these samples follow the same pattern than that obtained for  $[\text{KOH}] = 17 \text{ M}$ . Once again, at short reaction times, big and small particles are mixed revealing a heterogeneous particle size (**Figure S5a**). This heterogeneity is softened (narrower particle size distribution and smaller particle size) as reaction time is increased (**Figure S5b**).

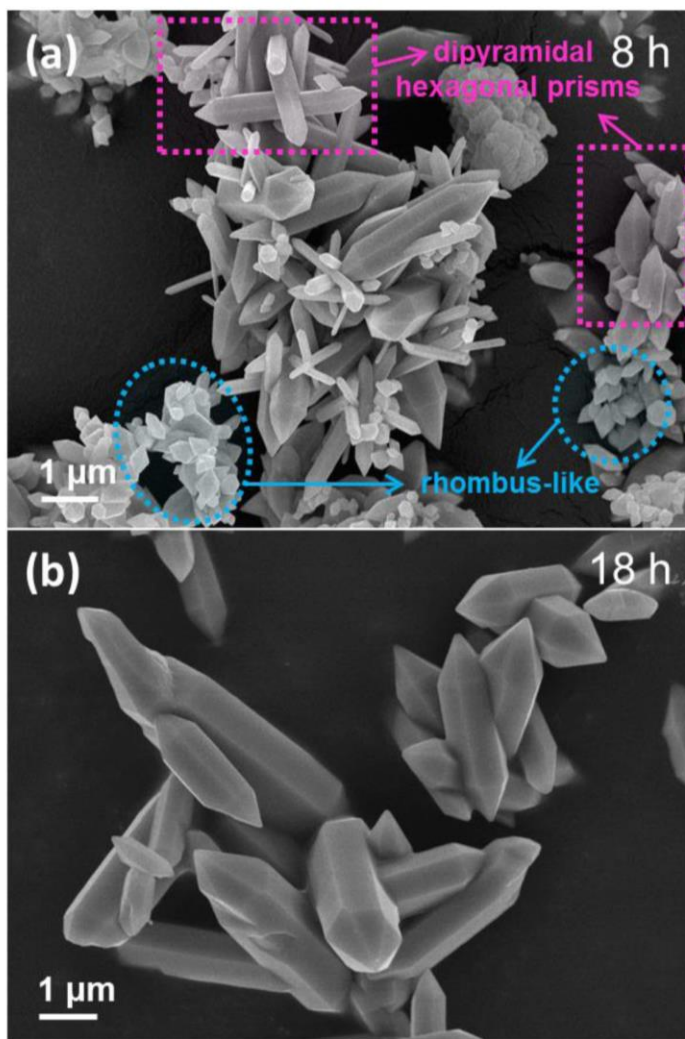
No significant differences are found in the morphology of the samples prepared at  $[\text{KOH}] = 17$  and  $15 \text{ M}$ , although, as expected, particles are smaller for higher  $[\text{KOH}]$  (compare images in **Figures 3a-c** with images in **Figures S5a-c**).

The effect of temperature on the size and morphology of the particles, can be evaluated from micrographs shown in **Figures S5a,c** corresponding to experiments performed at  $[\text{KOH}] = 15 \text{ M}$  during 8 h reaction time at  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectively. At  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ , not enough temperature is reached to complete reaction and, therefore,  $\text{SrCO}_3$  and birnessite type layered phase side phases are also obtained (see **Table I** in the manuscript). On the other hand, at  $240 \text{ }^\circ\text{C}$  particles are bigger and more faceted.



**Figure S5.** SEM micrographs and their respective particle size distributions of samples prepared from sulfates at  $[\text{KOH}] = 15 \text{ M}$  (set S3), corresponding to **(a)**  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 8 \text{ h}$  (entrant 2); **(b)**  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 18 \text{ h}$  (entrant 3); **(c)**  $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 8 \text{ h}$  (entrant 5), respectively. Insets show their respective enlargements.  $\tau$  indicates average particle size.

**Figure S6** shows SEM micrographs of samples prepared from chloride precursors at  $[\text{KOH}] = 15 \text{ M}$  (set C3). At  $t = 8 \text{ h}$  (entrant 2) it is possible to clearly distinguish the characteristic prismatic particles from the rhombus-like ones (marked with rectangles and circles, respectively in **Figure S6a**) in a similar proportion; that is, at these conditions both mechanisms, continuous nucleation model and nucleus saturation model compete equally. If reaction time is increased, these rhombus-like particles act as small nuclei and re-dissolve themselves giving rise to only prismatic large particles (**Figure S6b**) as happen in the “continuous nucleation model”. On the other hand, it is possible to expect that when decreasing reaction time, only “nucleus saturation model” would work but, actually, this fact also promotes the formation of secondary phases (see **Table I** in the manuscript).



**Figure S6.** SEM micrographs samples prepared from chlorides at  $[\text{KOH}] = 15 \text{ M}$ ,  $T = 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (set C3) corresponding to **(a)**  $t = 8 \text{ h}$  (entrant 2) where pink dotted squares and blue dotted circles tag rhombus-like particles and bipyramidal hexagonal prisms, respectively; **(b)**  $t = 18 \text{ h}$  (entrant 3).



#### 4. Compositional analysis study

##### a) EDS and TGA analyses

An exhaustive study of the compositional features of four representative samples has been carried out by means of energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis for cationic composition and thermogravimetric analysis (TGA) for the overall oxygen content. The cationic ratio was analyzed in each crystal by measuring at least 15 points per crystal. The average cationic percentages, their standard deviation and the corresponding calculated cationic nominal composition are shown in **Table S1**.

**Table S1.** Average compositional data of representative hydrothermally-prepared samples.

Set	Entrant	%(K $\pm$ SD)	%(Sr $\pm$ SD)	%(Mn $\pm$ SD)	
S2	2	1.92 $\pm$ 0.10	47.37 $\pm$ 1.05	50.71 $\pm$ 1.33	
C2	1	2.00 $\pm$ 0.13	48.37 $\pm$ 1.20	49.63 $\pm$ 1.21	
S5	4		47.00 $\pm$ 0.98	53.00 $\pm$ 0.50	
C5	3		48.50 $\pm$ 1.50	51.50 $\pm$ 2.27	
Set	Entrant	(K $\pm$ SD)	(Sr $\pm$ SD)	(Mn $\pm$ SD)	EDS nominal composition
S2	2	0.04 $\pm$ 0.02	0.93 $\pm$ 0.05	1.00 $\pm$ 0.03	0.04K : 0.93Sr : 1.00Mn
C2	1	0.04 $\pm$ 0.02	0.96 $\pm$ 0.05	1.00 $\pm$ 0.02	0.04K : 0.96Sr : 1.00Mn
S5	4		0.90 $\pm$ 0.03	1.00 $\pm$ 0.01	0.90Sr : 1.00Mn
C5	3		0.94 $\pm$ 0.07	1.00 $\pm$ 0.04	0.94Sr : 1.00Mn

SD  $\rightarrow$  standard deviation

From these results, it is clear that a slight cationic deficiency in the A sublattice is apparent in almost all samples. This deficiency seems sharper in samples prepared from sulfates as precursors where  $\text{Sr}^{2+}$  is not completely available during reaction due to the lower solubility of metallic sulfates in water compared with the chloride ones. Besides,  $\text{K}^+$  is always present in the samples prepared at high KOH concentration.

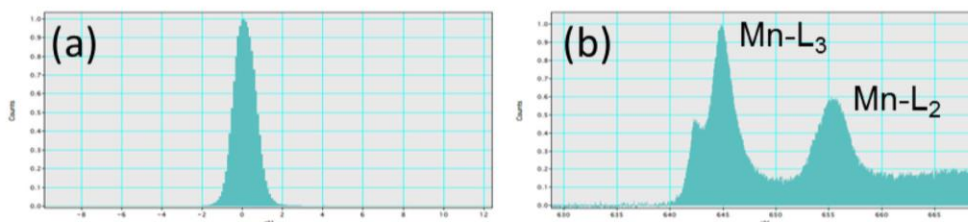
Thermogravimetric analysis was performed in a CAHN D-200 electrobalance, which allows the determination of oxygen content variation within  $\pm 1.10^{-3}$  on a sample of about 100 mg working under 0.5 bar atmosphere. Experiments were performed by reduction under 0.3 bar  $\text{H}_2$ / 0.2 bar He atmosphere with a heating rate of 6 K  $\text{min}^{-1}$  up to 1173 K. Under these conditions, SrO and MnO are obtained as final products. The oxygen content was determined from the weight difference between starting and final products and is shown in **Table S2**.

**Table S2.** Average compositional data of representative hydrothermally-prepared samples.

Set	Entrant	TGA composition
S2	2	$\text{K}_{0.04}\text{Sr}_{0.93}\text{MnO}_{2.84}$
C2	1	$\text{K}_{0.04}\text{Sr}_{0.96}\text{MnO}_{2.98}$
S5	4	$\text{Sr}_{0.90}\text{MnO}_{2.90}$
C5	3	$\text{Sr}_{0.94}\text{MnO}_{2.98}$

b) Determination of Mn oxidation state by ELNES analysis

The Mn oxidation state of the above mentioned samples was analyzed from the Energy-Loss Near-Edge fine Structure (ELNES) of Mn-L<sub>2,3</sub> signals. High energy resolution punctual EELS spectra were acquired over ~0.5 nm area with energy dispersion of 0.05 eV and 2 mm spectrometer aperture. The total acquisition time was optimized to 10 s in order to prevent beam-damage of the sample. Dual-EELS function of the GIF-QuantumER™ spectrometer, allowing the simultaneous acquisition of two different energy ranges, was used to record simultaneously Zero-Loss peak (0.0001 s exposition time, 10 frames) and Mn-L<sub>2,3</sub> core-region (1 s exposition time, 10 frames) in order to minimise the uncertainty on the energy shift of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges (**Figure S7**).



**Figure S7.** Two EELS signals simultaneously recorded by DUAL EELS function (a) Zero Loss signal and (b) Mn-L<sub>2,3</sub> signals.

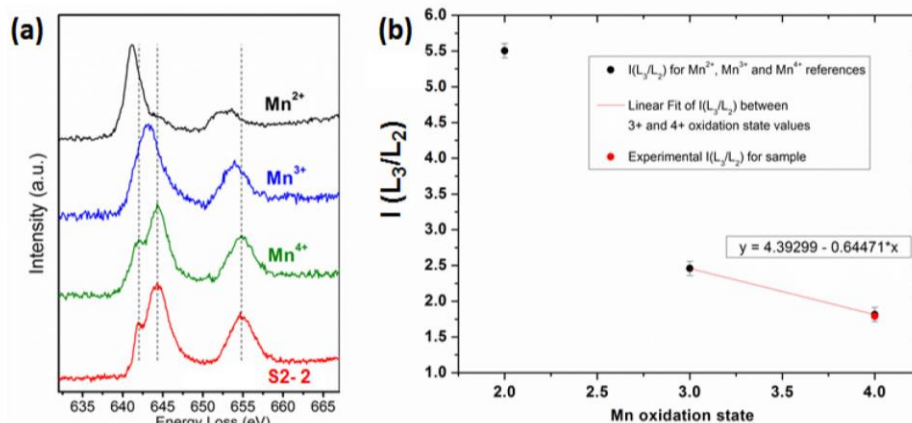
In order to assess the influence of the K<sup>+</sup> insertion and the slight Sr<sup>2+</sup> deficiency in the Mn oxidation state, the EELS experimental data obtained from sulfate precursors samples prepared at high and low [KOH] (S2-2 and S5-4) were analyzed. In addition, EELS spectra from three valence standard samples have been recorded: Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [7] (Mn<sup>4+</sup>), LaMnO<sub>3</sub> (Mn<sup>3+</sup>) and Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (Mn<sup>2+</sup>). The Mn-L<sub>2,3</sub> energy loss values and the difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$  for references and hydrothermally prepared samples are summarized in **Table S3**.

**Table S3.** Energy loss (eV) and energy difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$  of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges for Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LaMnO<sub>3</sub>, Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>5</sub> and hydrothermally prepared samples.

Set	Entrant	E (eV) Mn-L <sub>3</sub>	E (eV) Mn-L <sub>2</sub>	$\Delta E \text{ Mn}(\text{L}_2\text{-L}_3)$ (eV)
S2	2	644.4	654.9	10.5
S5	4	644.4	654.9	10.5
	Ca <sub>2</sub> Mn <sup>4+</sup> <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	644.4	654.9	10.5
	LaMn <sup>3+</sup> O <sub>3</sub>	643.2	654.0	10.8
	Ca <sub>2</sub> Mn <sup>2+</sup> <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	641.2	652.3	11.1

Mn-L<sub>2,3</sub> EELS spectra corresponding to references and the samples prepared from sulfate precursors are shown in **Figures S8 and S9**. The high energy resolution achieved allows observing the splitting of the Mn-L<sub>3</sub> line in agreement with calculated octahedral environment Mn<sup>4+</sup> spectrum [8]. The energy of both L<sub>3</sub> (644.4 eV) and L<sub>2</sub> (654.9 eV) white lines and energy difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$  (10.5 eV) values are in agreement with those exhibited by Mn<sup>4+</sup> in Ca<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>8</sub> confirming that Mn is only present as Mn<sup>4+</sup> in all areas of the crystal (see **Table S3**).

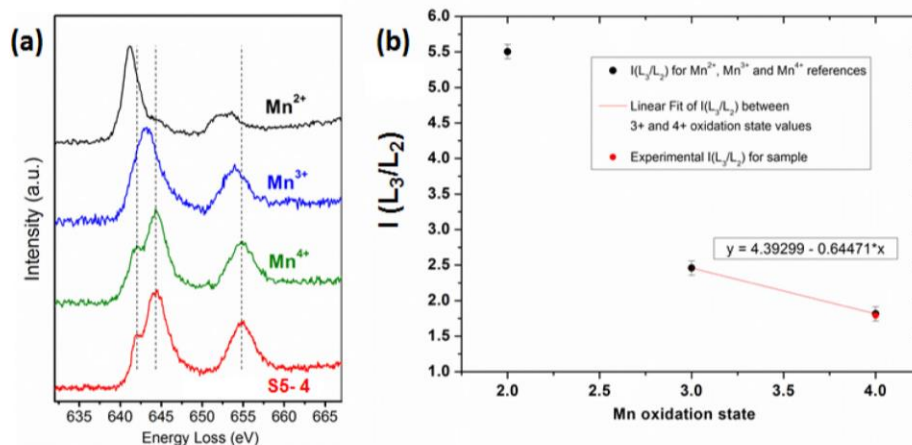




**Figure S8.** (a) High resolution Mn-L<sub>2,3</sub> spectra acquired from a sample prepared from sulfates at [KOH] = 17 M, T = 200 °C, t = 12 h (S2-2) (red line). Mn<sup>4+</sup> (green line), Mn<sup>3+</sup> (blue line) and Mn<sup>2+</sup> (black line) reference spectra are shown. (b)  $I(L_3/L_2)$  versus Mn oxidation state from the same sample (red dot) and the reference samples (black dots). Linear fit between Mn<sup>3+</sup> and Mn<sup>4+</sup> values is shown.

To confirm these results, estimation of the Mn oxidation state in terms of %Mn<sup>x+</sup> has been performed by analyzing the relative intensity of the Mn-L<sub>2</sub> and Mn-L<sub>3</sub> white lines. The intensity ratio  $I(L_3/L_2)$  versus nominal Mn oxidation state from the reference samples is shown in **Figure S8b** (black dots). In order to minimize the error due to the spectra background signal,  $I(L_3/L_2)$  values were calculated using the amplitude value obtained from the fitting of the second derivative of the Mn-L<sub>2,3</sub> white lines to a Gaussian curve. The experimental  $I(L_3/L_2)$  value for this sample is analogous to the Mn<sup>4+</sup> reference sample, as confirmed in **Figure S8b**.

EELS analyses of the sample prepared at low [KOH] (S5-4) present similar features, that is, only Mn<sup>4+</sup> is found in 4H-SrMnO<sub>3</sub> particles (**Figure S9**).



**Figure S9.** (a) High resolution Mn-L<sub>2,3</sub> spectra acquired from a sample prepared from sulfates at [KOH] = 2 M, T = 200 °C, t = 36 h (S5-4) (red line). Mn<sup>4+</sup> (green line), Mn<sup>3+</sup> (blue line) and Mn<sup>2+</sup> (black line) reference spectra are shown. (b)  $I(L_3/L_2)$  versus Mn oxidation state from the same

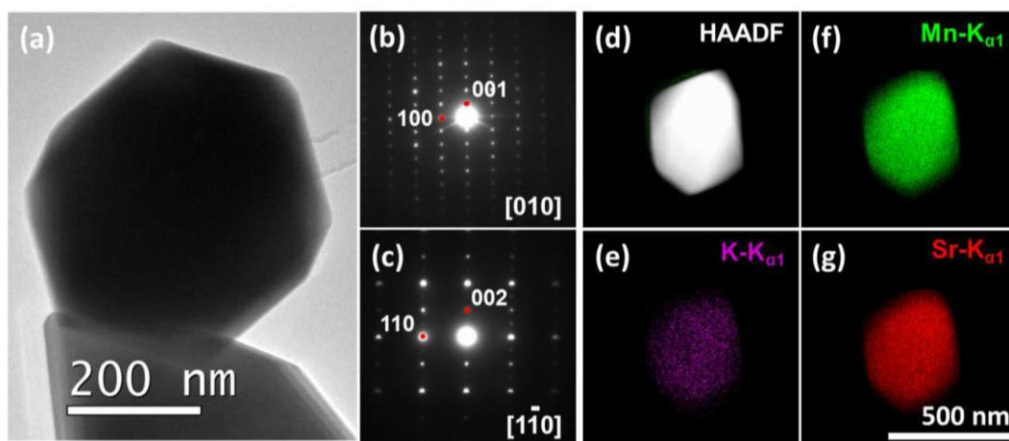
sample (red dot) and the reference samples (black dots). Linear fit between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  values is shown.

## 5. Microstructural study

### a) Chloride samples at high KOH concentration

**Figure S10a** shows a low magnification TEM image of the C2-1 sample. The corresponding SAED patterns along  $[010]$  and  $[1-10]$  are depicted in **Figures S10b and c**. All the maxima can be indexed on the basis of the 4H unit cell. The lack of streaking suggests no presence of extended defects.

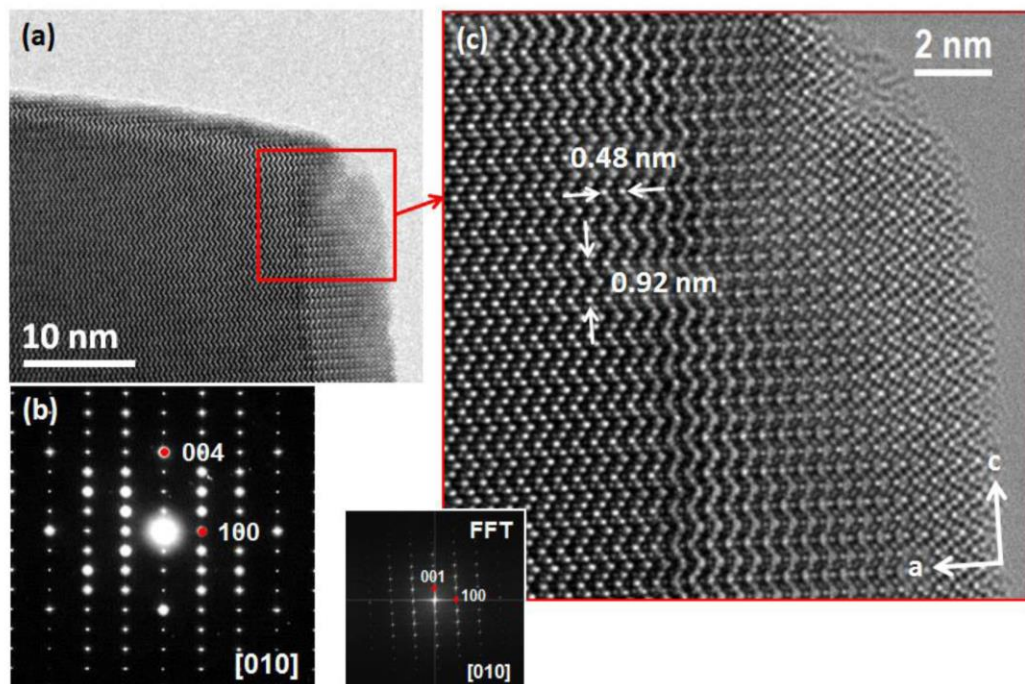
As mentioned previously,  $\text{K}^+$  is always present in samples prepared at high  $[\text{KOH}]$  independently of the metal salt used as precursor. The results of these analyses are shown in **Figures S10d-g** where the Mn, Sr and K EDS maps signals are depicted. Again, K, Sr and Mn are randomly distributed throughout the particle.



**Figure S10.** Microstructural study of sample prepared from chlorides at  $[\text{KOH}] = 17 \text{ M}$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $t = 18 \text{ h}$  (C2-1). **(a)** Low magnification TEM image of a particle. Corresponding SAED patterns along **(b)**  $[010]$  and **(c)**  $[1-10]$  zone axes. EDS elemental mapping: **(d)** HAADF signal of the interest area acquired simultaneously with the EDS analysis. Experimental **(e)**  $\text{K-K}_{\alpha 1}$ , **(f)**  $\text{Mn-K}_{\alpha 1}$  and **(g)**  $\text{Sr-K}_{\alpha 1}$  elemental maps.

b) Samples at low KOH concentration

The characterization presented corresponds to the sulfate sample, S5-4 (**Figure S11**), but either from sulfate or chloride precursors, the microstructural characterization by HREM, SAED and EELS reveals a well ordered 4H- $\text{SrMnO}_3$  material.



**Figure S11.** Microstructural study of a sample prepared from sulfates at  $[\text{KOH}] = 2 \text{ M}$ ,  $T = 200^\circ\text{C}$ ,  $t = 36 \text{ h}$  (S5-4). **(a)** Low magnification HRTEM image along  $[010]$  projection and **(b)** its corresponding SAED pattern along  $[010]$  zone axis. **(c)** HRTEM image of  $[010]$  projection of an **(a)** area and its FFT is shown at the inset.

## 6. References

- (1) Post, J.E.; Veblen, D.R. *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 477-489.
- (2) Johnson, E. A.; Post, J. E. *Am. Mineral.* **2006**, *91*, 609-618.
- (3) Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Jones, C. W. *J. Solid State Chem.* **1988**, *74*, 60-66.
- (4) Drits, V. A.; Silvester, E.; Gorshkov, A. I.; Manceau, A. *Am. Mineral.* **1997**, *82*, 946-961.
- (5) Negas, T. *J. Solid State Chem.* **1973**, *7*, 85-88.
- (6) Gillie, L. J.; Hadermann, J.; Pérez, O.; Martin, C.; Hervieu, M.; Suard, E. *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3383-3391.
- (7) Ansell, G. B.; Modrick, M. A.; Longo, J. M.; Poeppelmeyer, K. R.; Horowitz, H. S. *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 1795-1797.
- (8) Radtke, G.; Maunders, C.; Lazar, S.; de Groot, F. M. F.; Etheridge, J.; Botton, G. A. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3436-3440.



### V.2.2. Conclusiones

El exhaustivo trabajo experimental y el análisis de los resultados obtenidos por distintas técnicas de caracterización (difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopía de dispersión de energías de los rayos X, termogravimetría, etc.) nos ha permitido establecer la influencia de los distintos parámetros del método de síntesis en la morfología de las partículas obtenidas. Así, se ha observado que en función del precursor utilizado, varían los mecanismos que rigen el crecimiento de las partículas. Cuando partimos de sulfatos metálicos, éstas crecen siguiendo un modelo de nucleación continua "*continuous nucleation model*"<sup>1</sup>, en el que nuevos núcleos se forman constantemente durante el proceso de reacción. La baja solubilidad del  $\text{SrSO}_4$  ( $1.35 \cdot 10^{-2}$  g/100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C) disminuye la concentración de  $\text{Sr}^{2+}$  en la disolución, por lo que en el seno de reacción, esos pequeños núcleos, formados continuamente, se redisuelven para servir de fuente de Sr de los cristales ya formados. Este mecanismo favorece la obtención de cristales grandes y facetados.

Por otro lado, cuando partimos de los cloruros metálicos, el  $\text{SrCl}_2$  (54.7 g/100 mL  $\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C) es mucho más soluble que el  $\text{SrSO}_4$ . La mayor disponibilidad de los reactivos en el medio de reacción hace que los mecanismos de crecimiento varíen y haya competencia entre el mecanismo de nucleación continua y el "*nucleus saturation model*"<sup>1</sup>, en el que una gran cantidad de pequeños núcleos se forman y crecen rápidamente dando lugar a partículas más pequeñas. Como la velocidad de crecimiento es más lenta, se obtienen partículas con buena cristalinidad y facetadas con formas de poliedros regulares.

El pH del medio parece ser el factor determinante en este método de preparación. En un medio muy denso (altas concentraciones de KOH) sería posible controlar el crecimiento de las partículas y por tanto, obtener cristales más pequeños. En el desarrollo de este trabajo hemos observado que bajo estas condiciones de síntesis para el sistema Sr-Mn-O se forma una fase de composición  $\text{K}_{0.04}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tipo birnesita que compite directamente con la formación de la perovskita hexagonal 4H- $\text{SrMnO}_3$ . Es posible eliminar esta fase aumentando el tiempo de reacción, pero esto da lugar a un mayor crecimiento cristalino que imposibilita la obtención de nanopartículas del óxido tipo 4H. Además, a tan alta concentración de KOH, el potasio sustituye parcialmente (en muy baja proporción) al Sr en las posiciones A del  $\text{SrMnO}_3$  dando lugar a fases de tipo  $4\text{H-K}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_{3-\delta}$  ( $x=0.04$ ,  $y=0.93$ ,  $\delta=0.06$  para  $[\text{KOH}]=17$  M,  $T=200$  °C,  $t=12$ h, partiendo de sulfatos metálicos).

En el otro extremo, a bajas concentraciones de KOH, se obtienen partículas de mayor tamaño y con mayor grado de agregación. En estas condiciones, los cristales presentan una ligera deficiencia catiónica en las posiciones A de la perovskita. Independientemente de la concentración de KOH utilizada, el estado de oxidación del Mn es IV o muy próximo a IV. Cuando en estas condiciones se usan sulfatos metálicos como precursores, de nuevo, la menor disponibilidad de  $\text{Sr}^{2+}$  en el medio de reacción favorece la formación de fases secundarias y, además de los cristales de  $\text{SrMnO}_3$ , se obtienen nanocintas de  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  en baja proporción.

Estos resultados ponen de manifiesto que este método no resulta adecuado para preparar nanopartículas del óxido 4H- $\text{SrMnO}_3$ .

El estudio del comportamiento magnético de las muestras obtenidas muestra, en todos los casos, un claro orden antiferromagnético (AFM) con una  $T_N \approx 275\text{-}278$  K. Sin embargo, se ha observado cierto desorden de espín probablemente debido a las

---

<sup>1</sup> Zhu, J. S.; Liu, J. B.; Wang, H.; Zhu, M. K.; Yan, H. *Cryst. Res. Technol.* **2007**, 42, 241–246.

pequeñas variaciones composicionales y morfológicas en función de las condiciones de síntesis. Aun así, existen diferencias significativas entre las muestras preparadas a bajas o altas concentraciones de KOH. En el primer caso, el comportamiento, tanto en las curvas de magnetización como en los ciclos de histéresis, es el esperado para un material AFM. En las curvas "*Zero Field Cooling*" (ZFC) se observan dos temperaturas críticas asociadas a la tridimensionalización del orden AFM, probablemente debido a diferentes temperaturas de transición para los octaedros localizados en la superficie o en el seno del material. Las muestras preparadas con muy alta concentración de potasa muestran, sin embargo, una clara contribución ferromagnética (FM). La inserción de átomos de K en la red cristalina podría provocar una muy ligera reducción del estado de oxidación del Mn, que sería la responsable de las interacciones FM en estas muestras.

Por último, cabe destacar que, independientemente de las condiciones de preparación, todas las muestras presentan un comportamiento tipo "*Exchange Bias*" (EB) a 5 K. En las muestras preparadas a bajas concentraciones de KOH el EB es vertical y puede ser debido a un comportamiento tipo vidrio de espín. Por el contrario, las muestras de  $\text{SrMnO}_3$  preparadas a altas concentraciones de KOH presentan un EB horizontal que puede ser debido a la presencia interfaces de dominios magnéticos FM/AFM.



### V.3. Preparación de la fase $4\text{H-SrMnO}_3$ mediante la descomposición térmica de un precursor molecular heterometálico

Este apartado se dedica al estudio composicional, morfológico y microestructural de nanopartículas de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparadas por descomposición térmica, a temperatura moderada, de un precursor molecular heterometálico equimolar.

Este método de síntesis presenta ciertas ventajas sobre otros métodos de preparación, por ejemplo, que es un procedimiento sencillo, en general de relativamente bajo coste y se obtienen productos de elevada pureza. La dificultad radica en la preparación de un precursor adecuado: un material monofásico que, al descomponer, de lugar al producto deseado. Por tanto, el precursor debe presentar una estabilidad térmica limitada y una estequiometría muy controlada con los cationes metálicos en la relación estequiométrica adecuada. En este trabajo el precursor utilizado ha sido un compuesto organometálico de fórmula,  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ , con la relación estequiométrica  $\text{Sr} : \text{Mn} = 1 : 1$ .

La preparación de este compuesto se ha llevado a cabo de la siguiente manera: se mezclaron las cantidades estequiométricas de  $\text{H}_4\text{edta}$  ( $\text{edta} \rightarrow$  etilendiaminotetraacético),  $\text{MnCO}_3$  y  $\text{SrCO}_3$  en disolución acuosa a reflujo. Tras la evaporación del disolvente, y una vez concluida la reacción, se obtienen monocristales blancos de los que se resuelve su estructura mediante el refinamiento de los resultados de la difracción de rayos X de los mismos. Ésta consiste en láminas en el plano  $ab$  formadas por dímeros de Sr coordinados a los complejos Mn-edta a través de los grupos carboxilato. Las aguas de coordinación y de cristalización, forman enlaces de hidrógeno con algunos de los oxígenos de los grupos carboxilato de las láminas. En el espacio entre las láminas (0.246 nm), encontramos algunas moléculas de disolvente que pueden entrar y salir fácilmente de estos canales.

La descomposición de este precursor a 850 °C, durante 4 h en atmósfera de oxígeno, da lugar a nanopartículas de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ . Éstas presentan morfología y tamaño homogéneo ( $\sim 70$  nm), y se ensamblan entre ellas manteniendo la morfología laminar del precursor. La reducción topotáctica de estas partículas en atmósfera controlada (0.2 bar  $\text{H}_2$ / 0.3 bar He) a 220 °C, da lugar a nanopartículas de una fase de composición  $\text{SrMnO}_{2.82}$  ( $\sim 100$  nm), que mantiene la estructura 4H. Se realizará la caracterización microestructural y magnética de ambas fases.

V.3.1. "Synthesis of  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  Nanoparticles from a Molecular Precursor and Their Topotactic Reduction Pathway Identified at Atomic Scale"

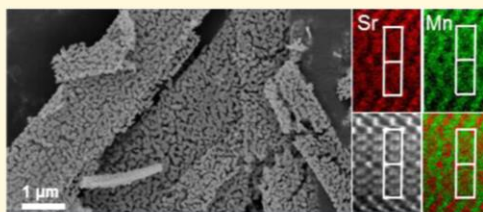
Article

pubs.acs.org/cm

Synthesis of  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  Nanoparticles from a Molecular Precursor and Their Topotactic Reduction Pathway Identified at Atomic ScaleIrma N. González-Jiménez,<sup>†</sup> Almudena Torres-Pardo,<sup>†</sup> Ana E. Sánchez-Peláez,<sup>†</sup> Ángel Gutiérrez,<sup>†</sup> Mar García-Hernández,<sup>‡</sup> José M. González-Calbet,<sup>†,§</sup> Marina Parras,<sup>†</sup> and Áurea Varela<sup>\*,†</sup><sup>†</sup>Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain<sup>‡</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain<sup>§</sup>Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid, Spain

## Supporting Information

**ABSTRACT:** Stoichiometric  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  nanoparticles have been synthesized from thermal decomposition of a new molecular heterometallic precursor  $[\text{SrMn}(\text{edta})\cdot(\text{H}_2\text{O})_5]\cdot\frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  whose crystal structure has been solved by single crystal X-ray diffraction. From this precursor, highly homogeneous  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  nanoparticles, with average particle size of 70 nm, are obtained. The agglomeration of these nanoparticles maintains the sheet-assembling morphology of the metal–organic compound. Local structural information, provided by atomically resolved microscopy techniques, shows that  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  nanoparticles exhibit the same general structural features as the bulk material, although structural disorder, due to edge dislocations, is observed. The nanometric particle size enables a topotactic reduction process at low temperature stabilizing a metastable  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  phase. The oxygen deficiency is accommodated through extra cubic layers breaking the ...chch... 4H-sequence. These defect areas are  $\text{Mn}^{3+}$  rich, as evidenced by high energy resolution EELS data. Magnetic characterization of nano- $\text{SrMnO}_{3.0}$  shows significant variations with respect to the bulk material. Besides the dominant antiferromagnetic interactions, a weak ferromagnetic contribution as well as exchange bias and a glassy-like component are present. After the reduction process, the stabilization of  $\text{Mn}^{3+}$  in the 4H-structure gives rise to magnetic anomalies in the 40–60 K temperature range. The origin of such magnetic features is discussed.



## INTRODUCTION

The current demand of technological devices requires the continuous preparation of new compounds at the nanometer scale in such a way that their chemical and physical properties must allow the development of novel applications. Particular attention has been paid to perovskite related mixed oxides due to the huge diversity of their functional properties making them ideal candidates to study the effect of particle size reduction. Among them, nanomanganates constitute a promising system as a result of the structural variety and outstanding properties found in their bulk counterparts.<sup>1</sup> The ability of Mn to adopt mixed oxidation states allows many combinations of chemical doping and anion vacancies to be accommodated leading, in turn, to structures with different dimensionality<sup>2</sup> and with interplay among spin, charge and orbital degrees of freedom.<sup>3–6</sup> Thus, diverse and fascinating properties are found in this rich variety of oxides: colossal magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{MnO}_3$  ( $\text{A}'$  = alkaline earth),<sup>6–10</sup> high permittivity in  $\text{BaMn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ ,<sup>11</sup> multiferroic behavior, and large nonlinear optical response in  $\text{BiMnO}_3$ ,<sup>12–15</sup> giant magneto-elastic coupling in multiferroic hexagonal manganates,<sup>16</sup> etc.

Regarding the ability of the perovskite structure to adopt several polytypes, particular interest has been focused on materials based on the ordered intergrowth between the 3C- and 2H- $\text{ABO}_3$  structural types, which represent the two 'extreme' polytypes of the perovskite structure. The first one is based only on cubic close packed (...ccp...)  $\text{AO}_3$  layers. The structure, which consists of a 3D array of corner-sharing  $\text{BO}_6$  octahedra, is stable when the structural tolerance factor  $t$  is close to one ( $t = d_{\text{A-O}}/\sqrt{2}\cdot d_{\text{B-O}}$ , where  $d_{\text{A-O}}$  and  $d_{\text{B-O}}$  represent the average cation–oxygen interatomic distances of the A- and B-sites, respectively). In contrast, the unit cell of the 2H-type consists of two  $\text{AO}_3$  layers in a hexagonal close packed (...hcp...) sequence, producing a structure formed by 1D chains of face-sharing  $\text{BO}_6$  octahedra parallel to the  $c$ -axis. This structural variety is stabilized for high  $t$  values ( $t > 1$ ). Between these two extremes, numerous intermediate structures are known to exist, with different degrees of cubic (c) and hexagonal (h) layers.

Received: January 9, 2014

Revised: February 24, 2014

Published: March 19, 2014



© 2014 American Chemical Society

2256

dx.doi.org/10.1021/cm500068y | Chem. Mater. 2014, 26, 2256–2265



Supporting information

For

## Synthesis of $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ nanoparticles from a molecular precursor and their topotactic reduction pathway identified at atomic scale

Irma N. González-Jiménez<sup>1</sup>, Almudena Torres-Pardo<sup>1</sup>, Ana E. Sánchez-Peláez<sup>1</sup>, Ángel Gutiérrez<sup>1</sup>, Mar García-Hernández<sup>2</sup>, José M. González-Calbet<sup>1,3</sup>, Marina Parras<sup>1</sup>, Áurea Varela<sup>1,\*</sup>.

<sup>1</sup>Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, Departamento de Química Inorgánica I, 28040 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

<sup>3</sup>Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid, Spain

E-mail: [aurea@ucm.es](mailto:aurea@ucm.es)

1. Structural and magnetic characterization of the derivative [ $\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5$ ] $\cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ heteronuclear precursor.....	S2
2. Structural characterization of $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ and $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ .....	S6
3. Determination of Mn oxidation state in $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ and $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ by ELNES analysis.....	S12
4. Chemical maps acquisition in $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ by EELS analysis.....	S15
5. Magnetic properties of $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ and $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ .....	S15
6. References.....	S17

## 1. Structural and magnetic characterization of the derivative [SrMn(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>3/2</sub>H<sub>2</sub>O heteronuclear precursor

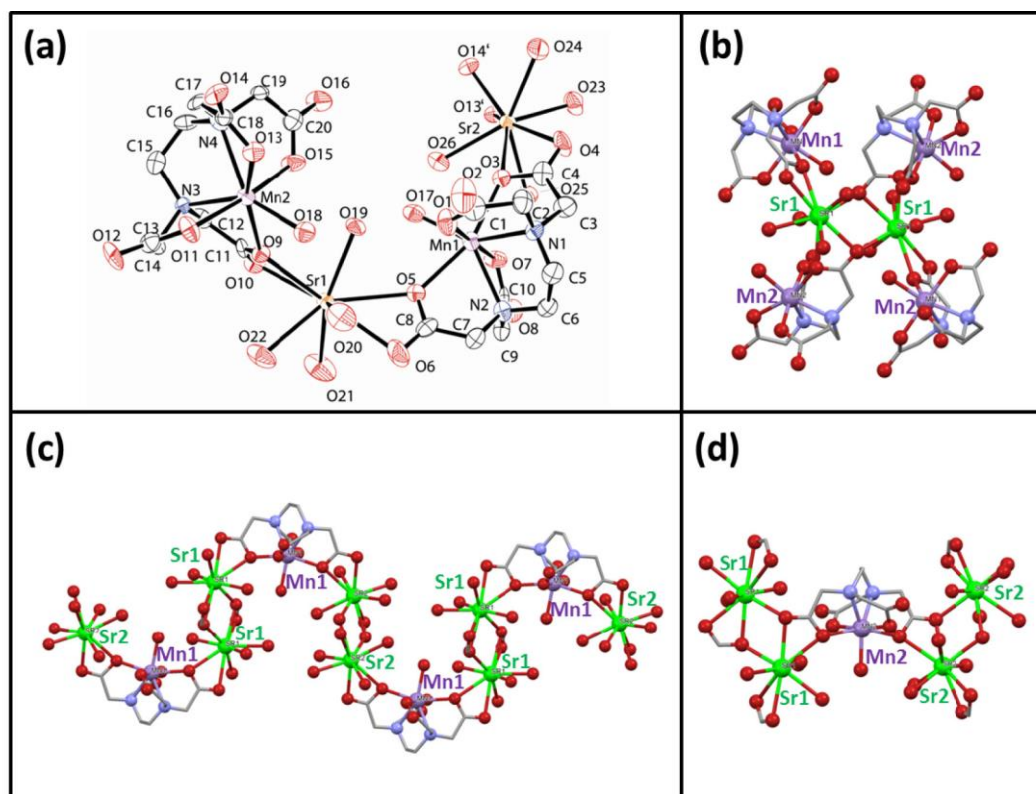
X-ray suitable colourless crystals of the title compound were directly collected from the solution and coated with a resin epoxy in order to minimize water loss. Crystallographic data for [SrMn(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>3/2</sub> H<sub>2</sub>O: C<sub>10</sub>H<sub>25</sub>MnN<sub>2</sub>O<sub>14.5</sub>Sr, *M* = 547.87 g mol<sup>-1</sup>; triclinic, space group *P*-1, *a* = 1.3271(4), *b* = 1.3303(4), *c* = 1.4211(4) nm; α = 67.296(6)°, β = 87.590(6)°, γ = 76.695(6)°; *V* = 2.2494(11) nm<sup>3</sup>; *Z* = 4; ρ<sub>calcd</sub> = 1.618 g cm<sup>-3</sup>; μ = 2.998 mm<sup>-1</sup>; reflections collected: 17717, independent: 7979 (*R*<sub>int</sub> = 0.1119); final *R* indices [*I* > 2σ(*I*)]: *R*<sub>1</sub> = 0.0561, *wR*<sub>2</sub> = 0.1169; maximal residual electron density: 6.3 10<sup>-4</sup> enm<sup>-3</sup>. CCDC depository number 970551.

The title compound, [SrMn(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sub>3/2</sub>H<sub>2</sub>O, crystallizes in the triclinic *P*-1 space group in the form of a two dimensional coordination polymer. The asymmetric unit is built up by two manganese and two strontium ions; the labelling scheme can be seen in figure S1a. Both manganese ions show the same coordination environment, which can be described as distorted pentagonal bipyramidal. The edta ligand occupies six of the positions through the two nitrogen and four oxygen atoms (O1, O3, O5, O7 for Mn1 and O9, O11, O13, O15 for Mn2) that correspond to the four monodentate carboxylate groups. The final position corresponds to a coordinated water molecule (O17 for Mn1 and O18 for Mn2). All the distances around the manganese ions lie in the range 0.218–0.239 nm.

Every strontium ion is surrounded by nine oxygen atoms, five of them (O5, O6, O9, O10, O10' for Sr1 and O3, O4, O13, O14, O14' for Sr2) from the edta ligand and the other four corresponding to coordinated water molecules (O19, O20, O21, O22 for Sr1 and O23, O24, O25, O26 for Sr2). The strontium oxygen bond distances lay in the range 0.253–0.282 nm. The strontium polyhedron shares one edge (O10–O10' for Sr1 and O14–O14' for Sr2) with a centrosymmetric neighbour giving rise to the formation of dimers (fig. S1b). Every strontium dimer is surrounded by four manganese–edta complexes. The Mn1–edta complex links the Sr1 and Sr2 dimers with formation of a zigzag chain (fig. S1c). The bridging carboxylate groups are monodentate to Mn1 and chelated to the strontium ions. Normal to these chains, the Mn2–edta complexes are bridging Sr1 dimers of one chain with Sr2 dimers of one adjacent chain (fig S1d). In this case, the carboxylate groups are bridging the manganese and the strontium ions through one oxygen atom (O9 for Sr1 or O13 for Sr2) and are bridging both strontium ions through the other oxygen atom (O10 and O14, respectively). These sets of bridges lead to the formation of a corrugated sheet extending along the *ab* crystal plane.

There is a complex network of hydrogen bonds inside the sheet, involving the coordinated water molecules, the three crystallization water molecules (O27, O28, O29) and some of the carboxylate oxygen atoms. Table S1 shows a list of these hydrogen bonds.

There is a void space between the sheets with an average width of 0.246 nm. Additional water molecules are accommodated in this space and can be loosely held in place by interactions with the strontium coordinated water molecules that are pointing towards this void. This is the reason of finding diffuse electronic density that can be interpreted as disordered solvent molecules in this void. These water molecules can easily leave the channels leading to the loss of solvent water observed for this compound.



**Figure S1.** (a) ORTEP view (50% ellipsoids probability) and labelling scheme of the asymmetric unit of  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ . Hydrogen atoms and solvent water molecules have been omitted for clarity. Views of the environment of (b) the dimer formed by Sr1; the dimer corresponding to Sr2 is similar; (c) the chain formed between the Mn1-edta units and the strontium dimers and (d) the link between the Mn2-edta complex and the strontium dimers. Manganese ions are plotted in violet and strontium ions in green.

**Table S1.** Hydrogen bonds found in the crystal structure of [SrMn(edta)(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>].<sup>3/2</sup>H<sub>2</sub>O

X	Y	Distance X...Y (Å)	Angle X-H...Y (°)
O17	O26	2.914(8)	157.0(4)
O17	O28	2.753(11)	163.0(5)
O18	O20	2.897(11)	167.9(4)
O18	O25	2.943(8)	136.2(4)
O18	O27	2.691(7)	112.7(4)
O19	O1	2.786(7)	157.1(5)
O19	O15	2.759(10)	167.2(5)
O20	O29	2.635(9)	154.9(5)
O22	O9	3.089(11)	141.6(5)
O22	O12	2.850(9)	164.9(5)
O23	O27	2.796(10)	169.5(5)
O23	O28	3.301(11)	160.6(5)
O24	O26	2.765(10)	166.5(5)
O25	O7	2.865(8)	154.2(5)
O26	O11	2.656(8)	156.2(4)
O27	O16	2.762(11)	161.6(5)
O28	O16	2.727(11)	135.6(5)
O29	O8	2.708(10)	121.4(6)
O29	O12	2.706(9)	108.0(6)

The magnetic moment of the precursor has been measured between 2 and 300 K and follows the Curie law above 30 K with values around 6.01  $\beta$  per formula unit, typical of an isolated high-spin Mn(II) ion ( $S = 5/2$ ). Below 30 K, there is an abrupt decrease in the magnetic moment values, due to an anisotropic distortion of the Mn(II) environment, which results in a zero-field splitting of the ground state (figure S2 and equation S1). The fitting of this single ion anisotropy can be accounted by the Hamiltonian  $\hat{H} = g\beta HS + DS_z^2$ . The best fit was obtained when  $g_{Mn} = 1.90(1)$  and  $D = -4.0(2) \text{ cm}^{-1}$ , typical of a distorted high-spin Mn(II) environment.

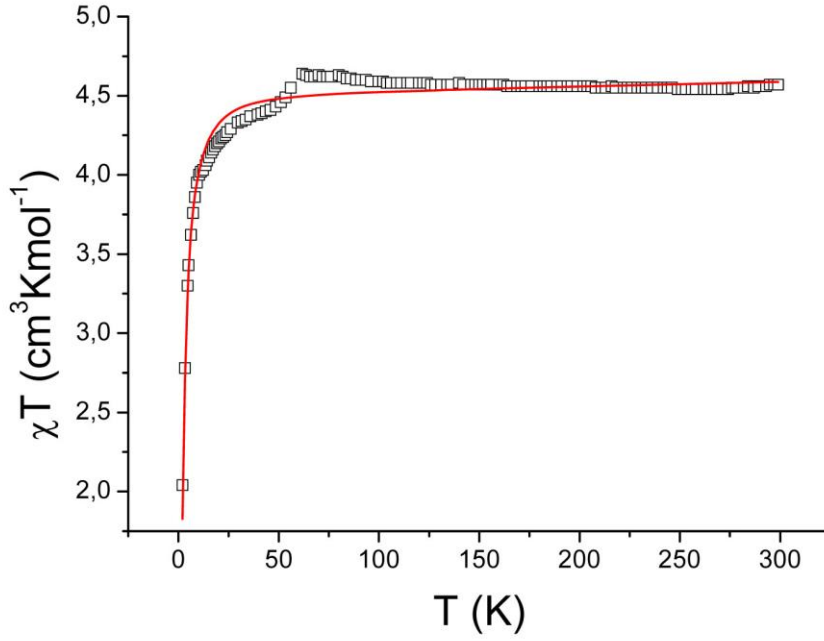


Figure S2. Variation of  $\chi T$  vs temperature for  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ .

$$\langle \chi \rangle = \frac{Ng_{Mn}^2 \beta^2}{12k_B T} \frac{19 + 16/x + (9 - 11/x)e^{-2x} + (25 - 5/x)e^{-6x}}{1 + e^{-2x} + e^{-6x}}$$

**Equation S1.** Analytical expression for the average magnetic susceptibility used in the fitting of the data plotted in figure S1, where  $g_{Mn}$  is the Landé g factor for Mn(II),  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $\beta$  is Bohr magneton and  $x = D/k_B T$  with the parameter  $D$  measuring the zero-field splitting.

## 2. Structural characterization of $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ and $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$

### $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$

All the maxima of the XRD data of  $\text{SrMnO}_{3.0}$  nanoparticles (figure S3a) can be fully indexed on the basis of a 4H phase with parameters  $a=0.5454(3)$  nm and  $c=0.9112(6)$  nm. The symmetry and lattice parameters are consistent with the bulk values ( $a=0.54434(2)$  nm,  $c=0.90704(1)$  nm,  $P6_3/mmc$ )<sup>1</sup>. The 4H structure is shown in figure S4a.

Fig. S4b schematically represents the transformation from 4H structural type towards 3C cubic perovskite by the gradually substitution of hexagonal layers by cubic ones.

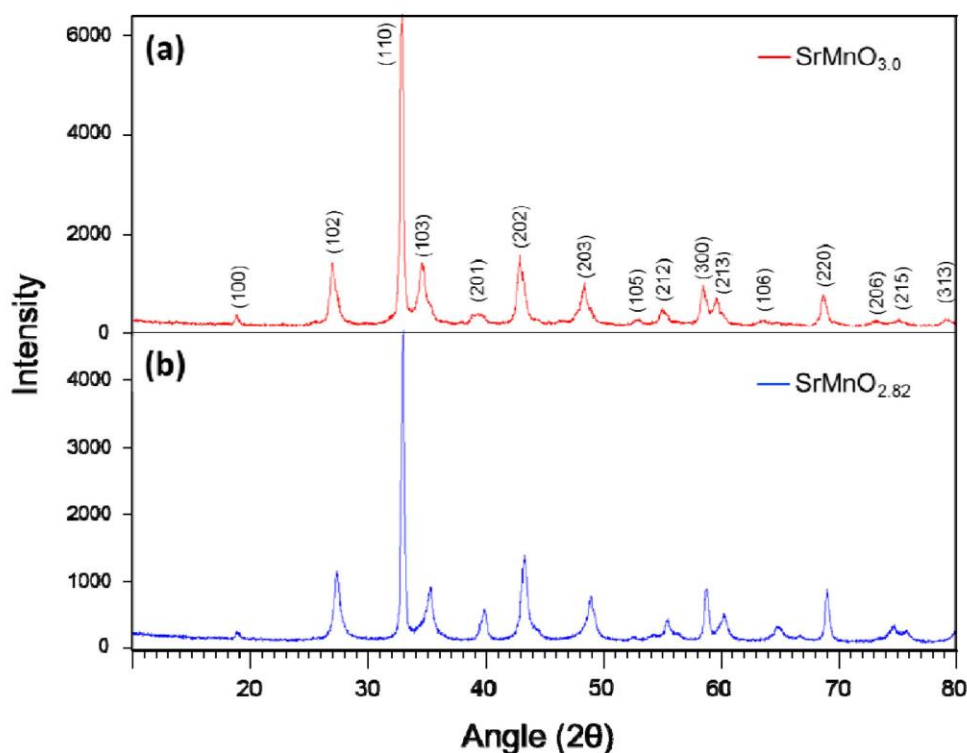
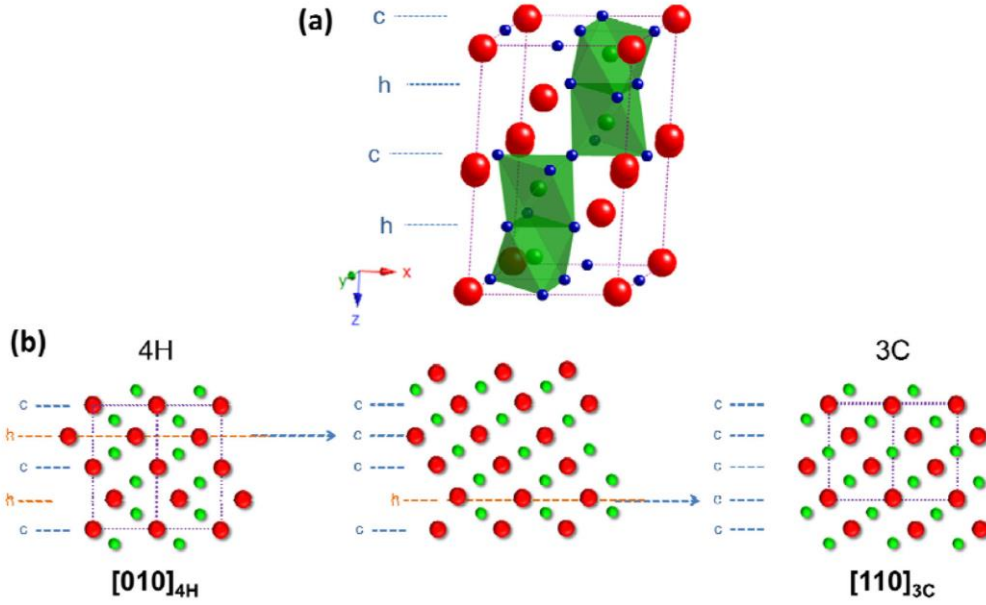


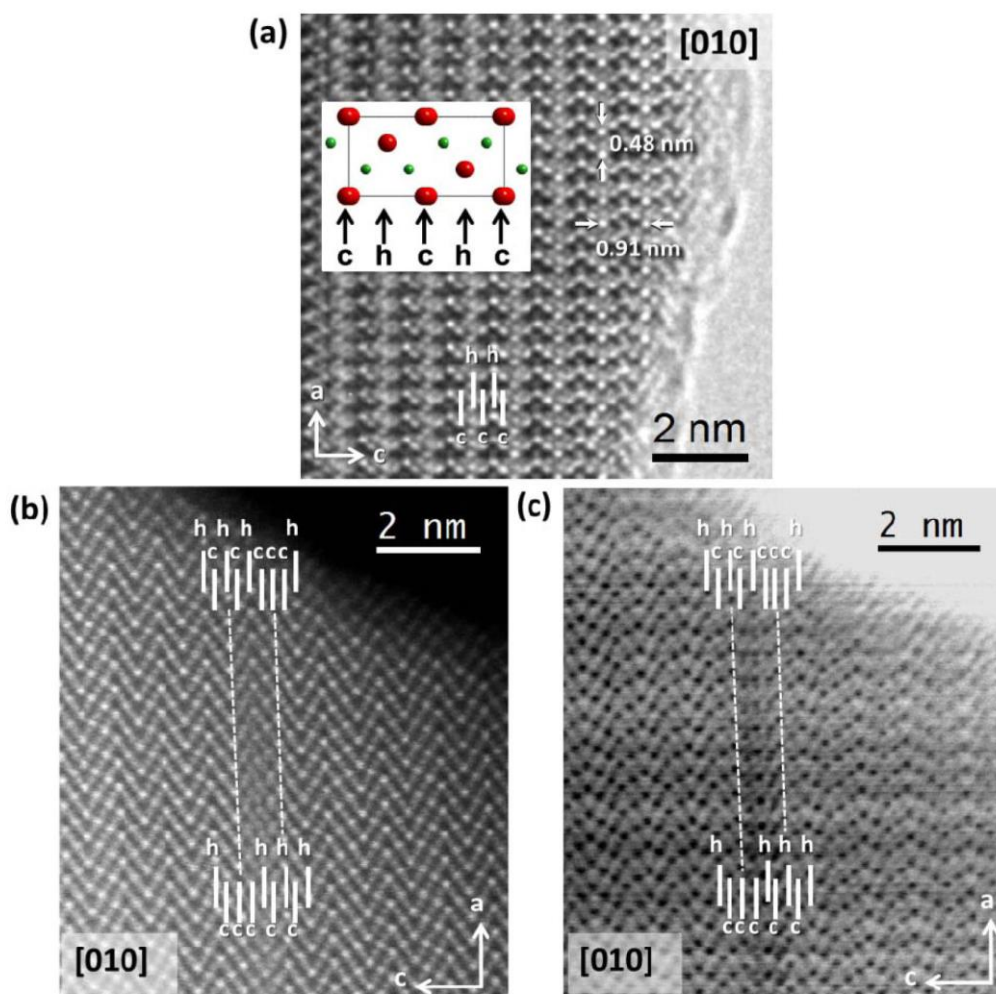
Figure S3. X-ray diffraction patterns of the corresponding  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  oxides.





**Figure S4.** (a) 4H-SrMnO<sub>3</sub> structure. (b) Schematic drawing of hexagonal into cubic layers transformation from 4H to 3C structural type. Colour code: Sr in red; Mn in green; O in blue.

Figure S5a shows the HRTEM image which corresponds to a 4H-SrMnO<sub>3.0</sub> nanoparticle along [010] zone axis. In this projection, the contrast of the image can be interpreted as corresponding to the (...hchc...) layer arrangement of the 4H-structure. Although the 4H-periodic alternation between cubic and hexagonal layers is observed in the main area of the material, extra cubic layers are clearly identified (figure 4a of the manuscript), confirming the presence of stacking faults in small regions of the nanoparticles. Interestingly, the exhaustive study of these areas reveals the presence of additional structural defects associated to the observed stacking faults. Figures S5b and c show the HAADF and BF images, respectively, simultaneously recorded in area of the nanoparticle with presence of stacking faults. A rearrangement of the stacking sequence of hexagonal and cubic layers along the a-axis is directly identified in the HAADF image that is observed as a darker contrast in the corresponding BF image. This variation in contrast is identified as edge dislocations, which are observed in the corresponding two-beam BF image<sup>2</sup> along the [2-10] projection displayed in figure 4b of the manuscript. The insertion of extra semiplanes of atoms mid-way through the crystal structure, distorts nearby atomic planes and causes the cubic and hexagonal layer restructuring observed along the [010] projection. Notice that the location of the edge dislocations is associated to areas where the stacking of three or more cubic layers occurs, pointing out the structural distortion provoked by the edge dislocations as the origin of the uncommon arrangement of extra cubic layers in 4H-SrMnO<sub>3.0</sub> nanoparticles.



**Figure S5.** (a) [010] HRTEM image. The layer sequence of the 4H-polytype can be inferred from the contrast. Inset displays the 4H-polytype (colour code: Sr in red; Mn in green). (b, c) High resolution HAADF and BF images simultaneously recorded in an area with presence of extra cubic layers. The rearrangement of the stacking sequence of hexagonal and cubic layers along the a-axis is identified.

#### 4H-SrMnO<sub>2.82</sub>

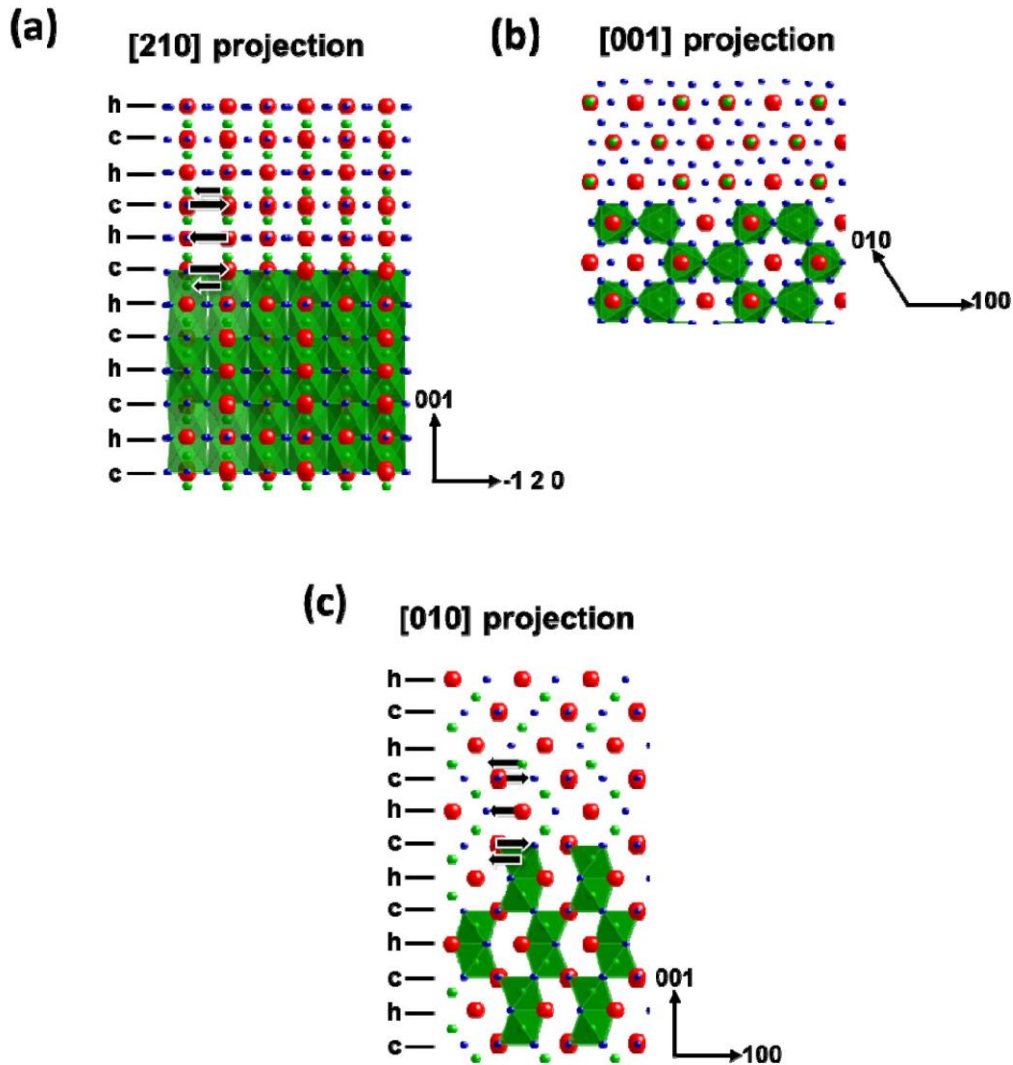
4H-SrMnO<sub>3.0</sub> was reduced at low temperature up to SrMnO<sub>2.82</sub>, as describe in Methods in the manuscript. After reduction process, the 4H structure is retained as can be seen in the XRD pattern showed in figure S3b corresponding to the reduced 4H-SrMnO<sub>2.82</sub> sample. Actually, all the diffraction maxima can be assigned to a hexagonal unit cell of parameters  $a=0.5477(1)$  nm and  $c=0.9338(1)$  nm with any significant changes with respect to that found for 4H-SrMnO<sub>3.0</sub>.

#### Optimal crystallographic projection discussion for the structural characterization of 4H-SrMnO<sub>2.82</sub> by TEM

The cationic diffusion mechanism proposed in the manuscript is based on the data obtained from [010] projection of the 4H-structure; that is because this orientation allows us to clearly identify

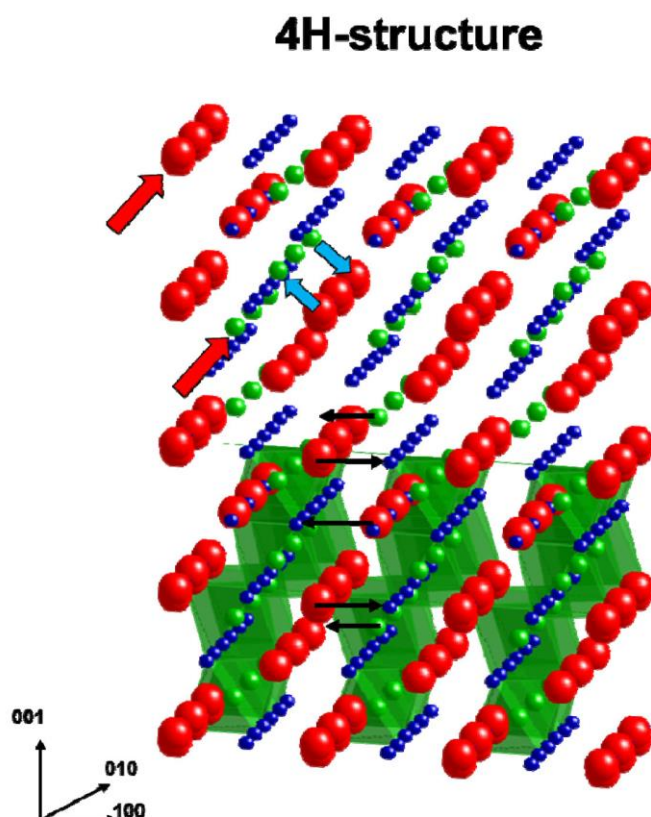


the structural features caused by the transformation from hexagonal into cubic layers. As it can be observed in the perpendicular  $[210]$  projection (figure S6a), the cubic/hexagonal layer sequence is difficult to identify since the only difference between both layers is a slight variation in their Mn-O and Mn-Sr distances. Thus, it would not be the optimal projection to study the diffusion mechanism witnessed. Besides, in the  $[210]$  projection the starting and ending Sr or Mn positions of the proposed transformation mechanism (schematically indicated by black arrows) completely overlap two consecutive Sr or Mn atomic columns. Hence, the atomic distribution along the  $[210]$  projection makes almost unfeasible the detection of the Sr and Mn diffusion caused by the reduction process. On the other hand, in the case of the other perpendicular projection, i.e.  $[001]$  projection (figure S6b), overlapping of Sr and Mn atoms within the same atomic column prevents the identification of any possible diffusion of Sr and Mn atoms to different positions. Therefore, the  $[010]$  (figure S6c) would be the optimal projection that allows us to identify the Sr cationic diffusion towards unoccupied oxygen positions and the following redistribution of Mn cationic columns.



**Figure S6.** (a)  $[210]$ , (b)  $[001]$  and (c)  $[010]$  projections of the 4H-structure. Colour code: Sr in red, Mn in green and O in blue. Black arrows display the proposed diffusion mechanism during the reduction process.

Considering the 3D-representation of the 4H-structure (figure S7), it is possible to observe that any diffusion that would occur within an atomic column along the (001) direction (pointed by red arrows) would consist in cationic diffusion between the same kind of cations, so we could not obtain any experimental evidence of this process. Additionally, if we consider that the reduction mechanism would involve diffusion between adjacent Mn and Sr columns (pointed by blue arrows), the EELS chemical maps obtained along the [010] projection would indicate the presence of Mn and Sr within the same cationic columns in disagreement with the experimental results, so we would get such information also from the study of the [010] projection. All in all, the [010] projection allows us to extract the most significant information about the diffusion mechanism proposed in the manuscript.



**Figure S7.** 3D-structural model of the 4H-structure. Colour code: Sr in red, Mn in green and O in blue. Black arrows display the proposed diffusion mechanism during the reduction process. Red arrows indicate the possible diffusion within a cationic column with single cation composition. Blue arrows indicate the possible diffusion between cationic columns with different composition.

Detailed experimental condition for HAADF, BF and ABF imaging techniques

The atomically-resolved study of the microstructure in 4H- $\text{SrMnO}_3$  and 4h- $\text{SrMnO}_{2.82}$  has been performed in a JEOL-JEMARM200 microscope using three different techniques operating in Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) mode. These techniques are: High Angle Annular Dark Field (HAADF), Bright Field (BF) and Annular Bright Field (ABF) (figure S8).

HAADF implies the collection of the electrons scattered at high angles resulting in incoherent imaging. HAADF provides images which contrast can be qualitative interpreted as chemical information since the intensity is approximately proportional to  $Z^{-1.8^3}$  ( $Z$ =atomic number). Therefore, brighter contrast corresponds to heaviest elements while less bright contrast corresponds to those elements with lower  $Z$ . The incorporation of spherical aberration correctors allows acquiring HAADF images with atomic resolution, making possible to resolve and locate atomic columns with different composition (see figure 4a of manuscript and figure S5b). Simultaneous acquisition of BF images allows acquiring diffraction-contrast images from electrons scattered at low angles (see figure S5c). Solid semi-angles between 68-280 and 7.5 mrad were used for acquisition of HAADF and BF images, respectively, using an acquisition time of 38 s per frame.

HAADF images do not reveal the presence of light elements due to the dependence of their intensity on  $Z$ . The development of the ABF technique gives response to this limitation<sup>4</sup>. In this case, the detector collection angle is modified to enhance the contrast of the lighter elements. The required system in the JEOL-JEMARM200 microscope consists of a bright field detector in which the central area is blanked with a beam stopper providing an annular detector. By modifying the camera length, the appropriate solid angle to enhance the contrast of the oxygen atomic columns is optimized. The resulting image allows the visualization of light and heavy atomic columns, but the intuitive identification of the heaviest element is not directly achievable. To directly identify the heavy and light elements, the simultaneous acquisition of the HAADF (to locate heavy elements) and ABF images (to locate lighter elements) is performed, as shown in figure 7 of the manuscript. Solid semi-angles between 68-280 and 11-22 mrad were used for acquisition of HAADF and ABF images, respectively, using an acquisition time of 38 s per frame.

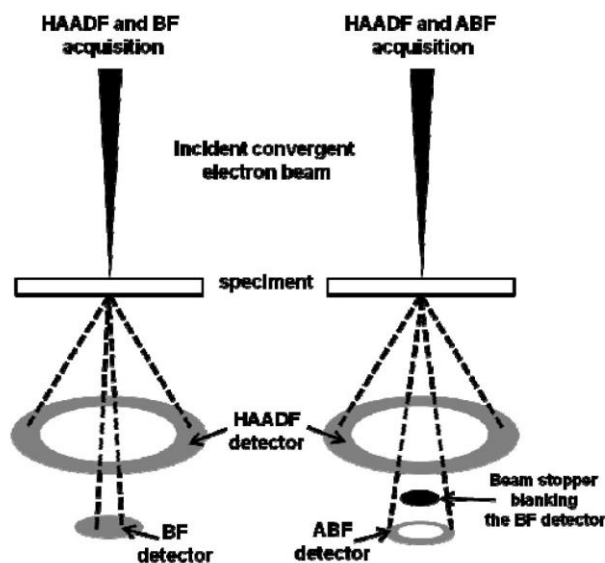
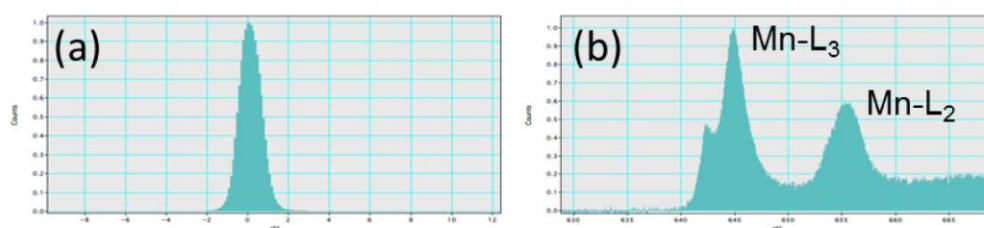


Figure S8. HAADF, BF and ABF-STEM schematic configuration.



### 3. Determination of Mn oxidation state in $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ and $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ by ELNES analysis

The Mn oxidation state of  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  samples was analyzed from the Energy-Loss Near-Edge fine Structure (ELNES) of Mn- $\text{L}_{2,3}$  signals. High energy resolution punctual EELS spectra were acquired over  $\sim 0.5$  nm area with energy dispersion of 0.05 eV and 2 mm spectrometer aperture. The total acquisition time was optimized to 10 s in order to prevent beam-damage of the sample. Dual-EELS function of the GIF-QuantumER™ spectrometer, allowing the simultaneous acquisition of two different energy ranges, was used to record simultaneously Zero-Loss peak (0.0001 s exposition time, 10 frames) and Mn- $\text{L}_{2,3}$  core-region (1 s exposition time, 10 frames) in order to minimize the uncertainty on the energy shift of the Mn- $\text{L}_{2,3}$  edges (figure S9)



**Figure S9.** Two EELS signals simultaneously recorded by DUAL EELS function (a) Zero Loss signal and (b) Mn- $\text{L}_{2,3}$  signals.

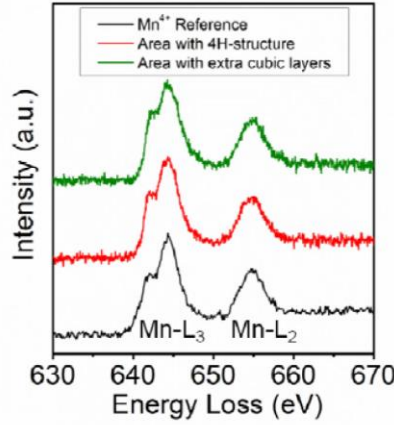
In order to analyze the EELS experimental data obtained from the  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  samples, EELS spectra were recorded from three valence standard samples:  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ),  $\text{LaMnO}_3$  ( $\text{Mn}^{3+}$ ) and  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$  ( $\text{Mn}^{2+}$ ). The Mn- $\text{L}_{2,3}$  energy loss values and the difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$  for reference,  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  samples are summarized in table S2.

**Table S2.** Energy loss (eV) and energy difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$  of the Mn- $\text{L}_{2,3}$  edges for  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$ ,  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ .

Sample	$\text{CaMn}^{4+}_3\text{O}_8$	$\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$	$\text{CaMn}^{2+}\text{O}_2$	$4\text{H-SrMnO}_{3.00}$	Defect-free areas $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$	Defect areas $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$
Energy (eV) Mn- $\text{L}_3$	644.4	643.2	641.2	644.4	644.0	643.3
Energy (eV) Mn- $\text{L}_2$	654.9	654.0	652.3	654.9	654.4	653.9
$\Delta E$ Mn( $\text{L}_2\text{-L}_3$ ) (eV)	10.5	10.8	11.1	10.5	10.4	10.7

#### Mn oxidation state in $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$

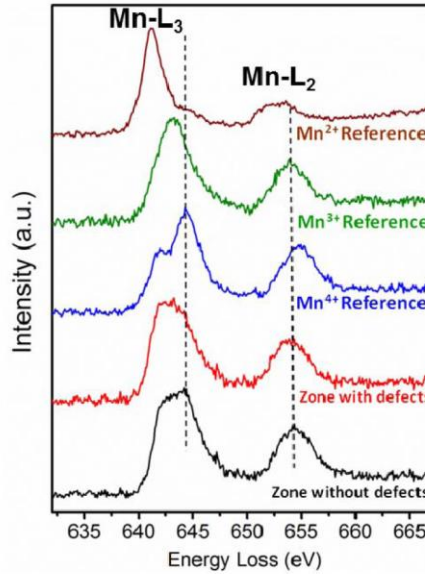
Mn- $\text{L}_{2,3}$  EELS spectra corresponding to different areas of the same  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  nanoparticle, with and without extra cubic layers, are similar and show the same Mn- $\text{L}_{2,3}$  ELNES feature (figure S10) indicating no differences between different areas of the nanoparticles. The high energy resolution achieved allows observing the splitting of the Mn- $\text{L}_3$  line in agreement with calculated octahedral environment  $\text{Mn}^{4+}$  spectrum<sup>6</sup>. The energy of both  $\text{L}_3$  (644.4 eV) and  $\text{L}_2$  (654.9 eV) white lines and energy difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)$  (10.5 eV) values are in agreement with those exhibited by  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  confirming that Mn is only present as  $\text{Mn}^{4+}$  in all areas of the crystal (see table S2).



**Figure S10.** High resolution Mn-L<sub>2,3</sub> ELNES spectra acquired from areas with (green line) and without (red line) extra cubic layers. Mn<sup>4+</sup> reference spectrum is shown (black line).

Mn oxidation state in 4H-SrMnO<sub>2.82</sub>

Experimental data are shown in figure S11. The energy position of the Mn-L<sub>2,3</sub> signals (table S2) acquired in the defect-free area reveals the presence of both Mn<sup>4+</sup> and Mn<sup>3+</sup> (L<sub>3</sub>=644 eV, L<sub>2</sub>=654.4 eV, energy difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)=10.4$  eV). However, when the analysis is performed on defect-area, slight shift of the Mn-L<sub>2,3</sub> signals towards lower energies indicates a higher concentration of Mn<sup>3+</sup> (L<sub>3</sub>=643.3 eV, the L<sub>2</sub>=653.9 eV; energy difference  $\Delta E(\text{L}_2\text{-L}_3)=10.7$  eV).

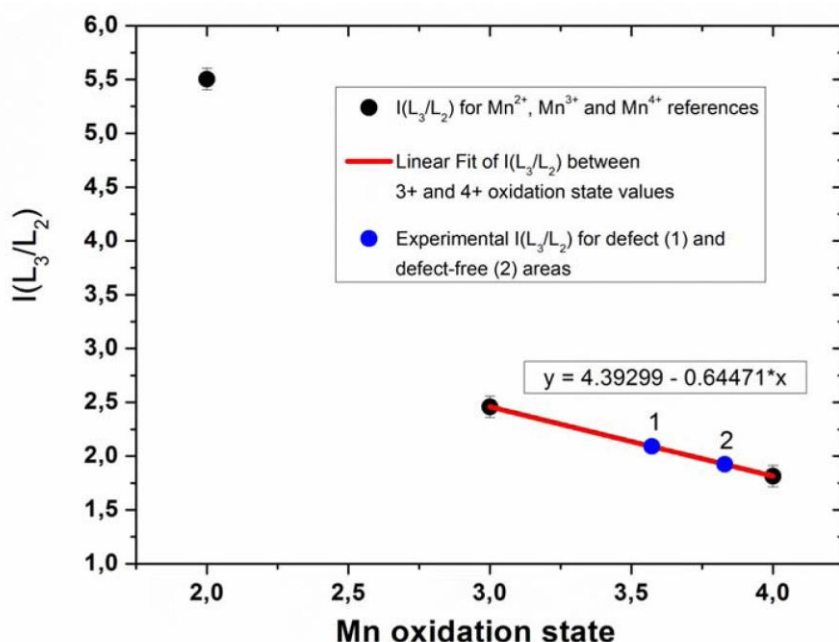


**Figure S11.** High resolution Mn-L<sub>2,3</sub> spectra acquired from areas with (red line) and without (black line) structural defect in 4H-SrMnO<sub>2.82</sub>. Mn<sup>4+</sup> (blue line), Mn<sup>3+</sup> (green line) and Mn<sup>2+</sup> (brown line) reference spectra are shown.

Estimation of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  % in  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ 

The  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  % in the samples was estimated by analyzing the relative intensity of the Mn- $L_2$  and Mn- $L_3$  white lines. The intensity ratio  $I(L_3/L_2)$  versus nominal Mn oxidation state from the reference samples are shown in figure S12 (black dots). In order to minimize the error due to the spectra background signal,  $I(L_3/L_2)$  values were calculated using the amplitude value obtained from the fitting of the second derivative of the Mn- $L_{2,3}$  white lines to a Gaussian curve.

The experimental  $I(L_3/L_2)$  value for  $\text{SrMnO}_{3.0}$  sample is analogous to the  $\text{Mn}^{4+}$  reference sample, as expected. In the case of the  $\text{SrMnO}_{2.82}$  sample, the experimental  $I(L_3/L_2)$  values (blue dots in figure S12) obtained from the defect (labelled as 1) and defect-free areas (labelled as 2) are interpolated in the linear fit between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  values in order to obtain the estimated percentage of  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  in different areas of the sample.



**Figure S12.**  $I(L_3/L_2)$  versus Mn oxidation state from  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  (blue dots) and the reference samples (black dots). The value obtained from the defect and defect-free areas are labelled as 1 and 2, respectively. Linear fit between  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  values is shown.

Table S3 shows the  $I(L_3/L_2)$  data for  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  and reference compounds. Mn oxidation state in the different areas of the  $\text{SrMnO}_{2.82}$  nanoparticles was estimated from the linear fit interpolation.

Table S3.  $I(L_3/L_2)$  data for  $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$  and  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  and reference compounds. Estimated values of  $\text{Mn}^{3+}\%$  and  $\text{Mn}^{4+}\%$  are shown.

Sample	$I(L_3/L_2)$	Estimated Mn oxidation state	Estimated $\text{Mn}^{3+}\%$	Estimated $\text{Mn}^{4+}\%$
$\text{Mn}^{2+}$ reference $\text{CaMnO}_2$	$5.5 \pm 0.1$	2	0	0
$\text{Mn}^{3+}$ reference $\text{LaMnO}_3$	$2.4 \pm 0.1$	3	100	0
$\text{Mn}^{4+}$ reference $\text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_8$	$1.8 \pm 0.1$	4	0	100
$\text{SrMnO}_{3.00}$	$1.8 \pm 0.1$	4	0	100
$\text{SrMnO}_{2.82}$ Defect area (1)	$2.1 \pm 0.1$	3.57	43	57
$\text{SrMnO}_{2.82}$ Defect-free area (2)	$1.9 \pm 0.1$	3.83	17	83

#### 4. Chemical maps acquisition in $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ by EELS analysis

EELS maps were acquired with a spatial resolution  $\sim 0.04$  nm, over a total acquisition time  $\sim 2$  min (current emission density of  $\sim 1.2 \times 10^{-8}$  A and a probe size of  $\sim 0.12$  nm). Principal Component Analysis<sup>7</sup> (PCA) taking 8 components was performed on EELS data set to denoise the spectra using Hyperspy data analysis toolbox and the chemical maps were constructed after using a power-law background subtraction.

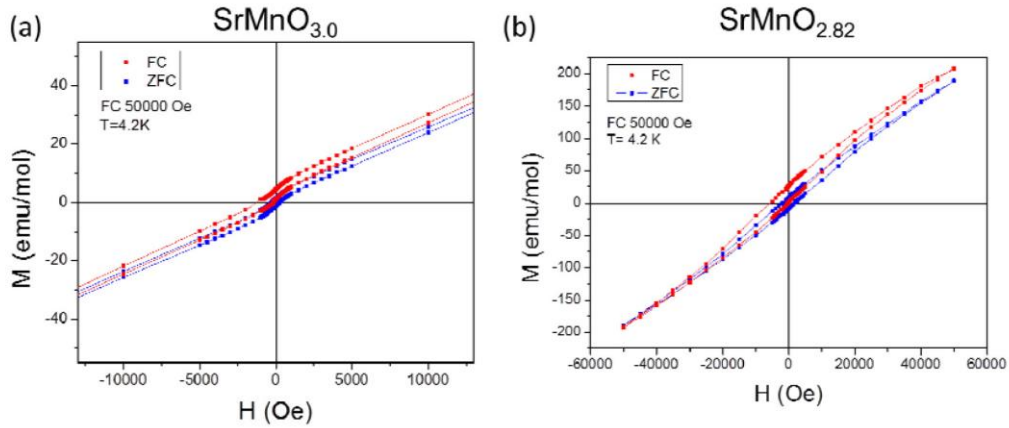
The EELS data set was acquired over the area of interest marked in figure 9a ( $\sim 5.5$  nm<sup>2</sup>) to simultaneously record the HAADF image displayed in figure 9b, both in the manuscript. To achieve the best spatial resolution, small probe size (0.08 nm) was employed leading to spectra with poor signal-to-background data.

#### 5. Magnetic properties of $4\text{H-SrMnO}_{3.0}$ and $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$

##### Exchange bias (EB) effects

ZFC and FC protocols for measuring the low temperature isotherms of the stoichiometric and reduced samples were applied in order to explore the presence of exchange bias interactions (figures S13a and b, respectively). In both cases a clear vertical shift is observed pointing out towards the existence of AFM interactions in close contact with spin glass like patches.

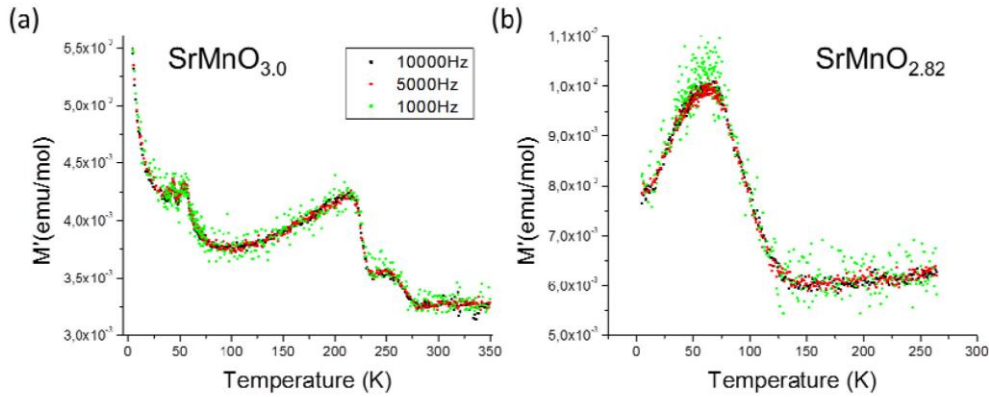




**Figure S13.** Magnetization (ZFC and FC hysteresis cycles) vs magnetic field for (a)  $\text{SrMnO}_{3.0}$  and (b)  $\text{SrMnO}_{2.82}$ . Cooling field 50000 Oe.

#### AC susceptibility measurements

In order to shed some light on the glassy behaviour observed at low temperatures for both systems we have measured the frequency dependent AC susceptibility in both samples in an AC field of fixed amplitude  $H_{ac}=2$  Oe and  $1000 \text{ Hz} \leq f \leq 10000 \text{ Hz}$ . Figure S14a shows the temperature behaviour of the real part of the ac susceptibility,  $M'$ , measured for several frequencies for the fully oxidized sample. It is difficult to make an absolute assessment on the frequency-dependence of the anomaly at around 40 K, spotted in the temperature dependence of the DC magnetization. No assessment of any systematic displacement of the peaks with the frequency can be solidly claimed. However, it becomes clear the double peaked nature of the transition.



**Figure S14.** AC magnetization vs temperature for (a)  $\text{SrMnO}_{3.0}$  and (b)  $\text{SrMnO}_{2.82}$ .

Fig. S14b presents the analogous measurements for the reduced sample. The main peak at 65 K seems to broaden exhibiting a flat plateau extended below 40 K. The presence of a shoulder at  $T$  near 40 K in addition to the main transition at 65 K could also be conjectured. The existence of this shoulder is further confirmed in the imaginary part of the ac susceptibility (not shown). These features are probably related to the double peak observed in the non-reduced sample. There is no obvious anomaly at 200 K which may point out that the irreversibility observed in the ZFC-FC runs off the magnetization vs temperature. This can be probably due to the absence of a neat



long ranged transition, a plausible fact given the high magnetic disorder resulting from the randomness of the oxygen vacancies in the reduction. Note that, although a canonical glass cannot be postulated, the magnetic disorder attached to the structural disorder is present throughout the sample.

The origin of the anomalies observed around 45 K remains unclear although the existence of small " $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nanoclusters" which exhibit a ferrimagnetic transition at 43 K has been claimed to explain such anomalies<sup>8, 9</sup>. However, our EELS results rule out the presence of  $\text{Mn}^{2+}$  in  $\text{SrMnO}_{2.82}$ , consequently we are inclined to ascribe the anomalies observed in the temperature interval 40-60 K to the promotion of ferromagnetic short range interactions in the dimer units, resulting from the increase of the Mn-Mn distances and rendering additional magnetic frustration in the standard antiferromagnetic background. Unfortunately, a microscopic interpretation of the observed magnetic behaviour seems hardly possible given the large variety and number of possible locations where the oxygen vacancies dwell in the reduced structure and at the nanoparticle surfaces.

### 6. References

- (1) Battle, P.D.; Gibb, T.C.; Jones, C.W. *J. Solid State Chem.* **1988**, *74* (1), 60-66.
- (2) Williams, D. B.; Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy* Springer 2nd ed. **2009**.
- (3) Browning, N.D.; Chisholm, M. F.; Pennycook, S. J. *Nature* **1993**, *366*, 143-146.
- (4) Ishikawa, R.; Okunishi, E.; Sawada, H.; Kondo, Y.; Hosokawa, F.; Abe, E. *Nat. Mater.* **2011**, *4*, 278-281.
- (5) Ansell, G. B.; Modrick, M. A.; Longo, J. M.; Poeppelmeyer, K. R.; Horowitz, H. S. *Acta Crystallogr.* **1982**, *B38*, 1795-1797.
- (6) Radtke, G.; Maunders, C.; Lazar, S.; de Groot, F. M. F.; Etheridge, J.; Botton, G. A. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 3436-3440.
- (7) Bonnet, N.; Brun, N.; Colliex, C. *Ultramicroscopy*, **1999**, *77*, 97-112.
- (8) Adkin, J. J.; Hayward, M. A. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10959-10964.
- (9) Ahmad, T.; Ramanujachary, K. V.; Lofland, S. E.; Ganguli, A. K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3406-3410.

### V.3.2. Conclusiones

Por primera vez se han obtenido nanopartículas homogéneas de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3^\dagger$ . Además, la reducción de éstas en atmósfera controlada da lugar a nanopartículas de composición  $\text{SrMnO}_{2.82}$  que mantienen la estructura 4H. Como hemos mencionado en la introducción de este capítulo (apartado V.1, página 2), en el material masivo la estructura 4H sólo se mantiene para una composición aniónica  $4\text{H-SrMnO}_{3-\delta}$  ( $\delta \leq 0.02$ ). La disminución del tamaño de partícula conduce a un aumento en la reactividad, lo que permite que la reducción del material de partida  $\text{SrMnO}_3$  a  $\text{SrMnO}_{2.82}$  se lleve a cabo a temperatura moderada y transcurra de forma topotáctica sin importantes alteraciones estructurales.

El estudio de las nanopartículas obtenidas por microscopía electrónica de transmisión revela defectos estructurales en ambos casos; faltas de apilamiento para las partículas con la subred aniónica completa e introducción de un elevado número de capas cúbicas adicionales para las partículas reducidas. Para resolver el origen de estos defectos, utilizamos distintas técnicas asociadas a la microscopía electrónica. En el primer caso, los defectos se asocian a la presencia de dislocaciones de arista a lo largo de la dirección cristalográfica [2-10]. Estas dislocaciones no afectan a la composición química del material puesto que el estado de oxidación (IV) del Mn se mantiene a lo largo de todo el cristal (incluso en las zonas con defectos).

Por otra parte, la presencia de las capas cúbicas "extra" observadas en la fase reducida,  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ , es fácilmente comprensible si consideramos el mayor radio iónico del ion  $\text{Mn}^{3+}$  (radios de  $\text{Mn}^{3+}(\text{BS})_{\text{Oh}}=0.058$  nm BS;  $\text{Mn}^{3+}(\text{AS})_{\text{Oh}}=0.0645$  nm) en relación con el del  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\text{Mn}^{4+}_{\text{Oh}}=0.0530$  nm)<sup>2</sup>. El incremento de la distancia Mn-O, y la disminución del factor estructural  $t$ , favorecen el empaquetamiento cúbico de las capas  $\text{SrO}_3$ . Además, el estudio detallado de la microestructura de esta fase muestra la presencia de otros defectos extensos originados por la reorganización catiónica que tiene lugar por el desplazamiento de los átomos de Sr a las posiciones de oxígenos parcialmente desocupadas (para la composición  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$ ) en la estructura. Esto conlleva un movimiento cooperativo de los átomos de Mn para minimizar las repulsiones y preservar el esqueleto 4H. Como resultado, las capas hexagonales se transforman progresivamente en capas cúbicas para acomodar la mayor proporción de Mn(III) en estas áreas sin perder el orden estructural medio.

El estudio del comportamiento magnético revela diferencias significativas entre las muestras de los óxidos  $\text{SrMnO}_3$  con distinto tamaño de partícula. La fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  con tamaño de partícula nanométrico muestra un comportamiento similar al del material masivo, con dos transiciones AFM a  $T=350$  K y  $T_N=275$  K. Esta última se manifiesta con un máximo doble en la curva ZFC a  $T=250$  y  $195$  K, debido probablemente a la no compensación de los espines de los octaedros localizados en la superficie. Además, se observa una anomalía en torno a  $45$  K, asociada a la inclinación ("canting") de los espines acoplados AFM. Los resultados de las isothermas de la representación de la magnetización frente al campo indican la existencia de una débil componente FM que puede atribuirse a la coexistencia de un antiferromagneto en contacto con dominios de tipo vidrio de espín. La fase reducida  $4\text{H-SrMnO}_{2.82}$  también muestra, de

---

<sup>†</sup> Durante el proceso de redacción de esta memoria, se ha publicado un artículo donde se describe la formación de nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  por síntesis hidrotermal (Zhang, J.; Yu, D.; Du, K.; Wang, F.; Zhao, D.; Wang, Y.; Chen, L.; Kong, M.; Zou, J. *J. Cryst. Growth* **2013**, 380, 163–168.).

<sup>2</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.

## **V. El sistema $\text{SrMnO}_3$**

---

manera general, comportamiento AFM pero la componente FM se hace mucho más importante debido al mayor número de iones  $\text{Mn(III)}$  que interaccionan vía superintercambio con los  $\text{Mn(IV)}$  de la estructura. De nuevo la disminución del tamaño de partícula se manifiesta en el comportamiento EB de tipo vertical en las dos fases.

## V.4. Estudio de las propiedades físicas y/o químicas de la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$

### **V.4.1. Termocromismo y transición de fase en el óxido $\text{SrMnO}_3$ en función del tamaño de partícula**

El fenómeno del termocromismo puede describirse como un cambio reversible en las propiedades ópticas de un material como resultado de la variación de la temperatura<sup>1</sup>. Este cambio se da en un rango de temperaturas que puede ser más o menos estrecho y suele deberse principalmente a una variación en la fase cristalina, en la geometría de los ligandos o a un cambio en el número de moléculas de disolvente de la esfera de coordinación. Los materiales termocrómicos pueden tener aplicación como termómetros, sensores de temperatura para dispositivos de seguridad o señales de advertencia, entre otras.

En este apartado profundizaremos en la variación estructural que sufre el óxido  $\text{SrMnO}_3$ , preparado con distinto tamaño y forma de partícula en función de la temperatura. Asimismo, se discute la posible relación entre estos cambios estructurales y las propiedades termocrómicas que presenta este material.

En la bibliografía se recogen varios estudios dirigidos a establecer la causa del termocromismo en el óxido 4H- $\text{SrMnO}_3$ . El cambio de color, de negro a violeta, observado al sumergir una pastilla de este óxido, preparada por el método cerámico, en  $\text{N}_2$  líquido fue descrito por primera vez por Heiras *et al.*<sup>2</sup>. Con el fin de determinar si el termocromismo de este material estaba asociado o no a una transición estructural, los autores llevaron a cabo la caracterización de la muestra por difracción de rayos X y de electrones a distintas temperaturas. En ningún caso observaron diferencias significativas en los diagramas de difracción al disminuir la temperatura. Basándose en estos resultados, los autores postulan que el termocromismo no está asociado con un cambio en la estructura de la fase. Además, espectros de fotoluminiscencia realizados en función de la temperatura muestran que la transición de color, que alcanza su máxima intensidad a 140 K, es muy gradual y no abrupta como podría esperarse si estuviera asociada a un cambio de fase o distorsión estructural.

Sin embargo, la caracterización por espectroscopia Raman de esta fase (A. Sacchetti *et al.*<sup>3,4</sup>) pone de manifiesto la presencia de un ligero cambio estructural en el sistema  $\text{SrMnO}_3$  entre 200-100 K. En el espectro Raman a temperatura ambiente aparecen varios procesos monofonónicos intensos que se asignan a distintos modos de vibración (ver **tabla V.4.1**). De todos ellos, queremos señalar que el pico alrededor de  $440\text{ cm}^{-1}$ , asociado al desplazamiento de los átomos de O, se resuelve en dos componentes asociadas al giro ("tilting",  $(E_{1g}(2))$ ) y a la flexión ("bending",  $(E_{2g}(3))$ ) del octaedro  $\text{MnO}_6$ . A temperaturas  $\leq 100\text{ K}$ , se hacen evidentes importantes modificaciones en el espectro

---

<sup>1</sup> Kiri, P.; Hyett, G.; Binions, R. *Adv. Mat. Lett.* **2010**, 1 (2), 86-105.

<sup>2</sup> Heiras, J.; Pichardo, E.; Mahmood, A.; López, T.; Pérez-Salas, R.; Siqueiros, J. M.; Blanco, O.; Castellanos, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 591-595.

<sup>3</sup> Sacchetti, A.; Baldini, M.; Crispoldi, F.; Postorino, P.; Dore, P.; Nucara, A. *Phys. Rev. B.* **2005**, 72, 172407.

<sup>4</sup> Sacchetti, A.; Baldini, M.; Postorino, P.; Martin, C.; Maignan, A. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 591-596.

## V. El sistema $\text{SrMnO}_3$

Raman de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  en la región de este doblete  $E_{1g}(2)$ - $E_{2g}(3)$  alrededor de  $440\text{ cm}^{-1}$  apareciendo nuevas líneas. Además, aparecen dos nuevos picos alrededor de  $280$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ . Los autores asocian estas modificaciones con algún tipo de distorsión estructural que tendría lugar a temperatura inferior a  $200\text{ K}$ .

**Tabla V.4.1.** Asignación de los picos monofonónicos observados en el  $\text{SrMnO}_3$  hexagonal.

PICO	$\nu_i (\text{cm}^{-1})$	ASIGNACIÓN
P <sub>1</sub>	243	$E_{2g}(2)$
P <sub>2</sub>	344	$E_{1g}(1)$
P <sub>3</sub>	434	$E_{1g}(2)$
P <sub>4</sub>	441	$E_{2g}(3)$
P <sub>5</sub>	551	$E_{2g}(4)$
P <sub>6</sub>	644	$A_{1g}(2)$

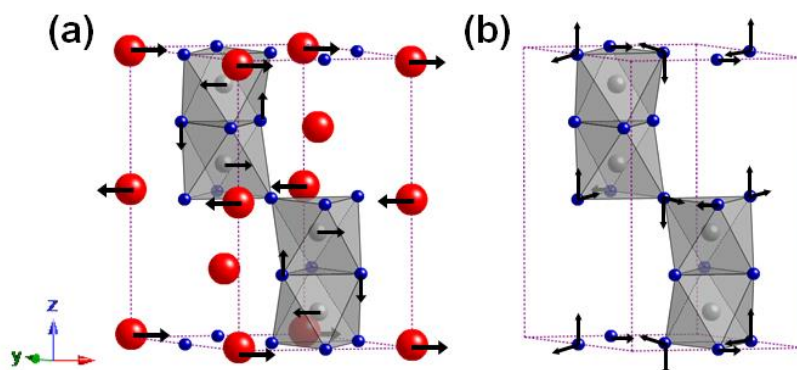
Esta transición parece mantener la simetría  $P6_3/mmc$  hexagonal y no modificar drásticamente los valores de las distancias interplanares a temperatura ambiente. Considerando que el desdoblamiento del fonón Raman en torno a  $440\text{ cm}^{-1}$  está asociado al giro ("tilting" ( $E_{1g}$ )) y flexión ("bending" ( $E_{2g}$ )) de los enlaces de los oxígenos que comparten caras en los octaedros  $\text{MnO}_6$ , los autores sugieren que la transición implica una reorganización de la red octaédrica. Esta reorganización podría estabilizar el tipo  $6\text{H}$  (cristalizado únicamente en alta presión).

La confirmación de la presencia de esta transición estructural fue establecida en 2007 por A. Daoud-Aladine *et al.*<sup>5</sup> gracias al estudio combinado de esta fase por la difracción de rayos X de alta resolución (sincrotrón), de neutrones y de electrones. Esta transición estructural no corresponde a un cambio de politipo, sino a una ligera distorsión de la estructura  $4\text{H}$  que disminuye la simetría de hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) a ortorrómbica ( $C222_1$ ). La relación entre ambas celdas vendría dada por  $a_o = a_h$ ;  $b_o = a_h + 2b_h$ ;  $c_o = c_h$  (donde o y h hacen referencia a las celdas ortorrómbica y hexagonal, respectivamente). Este cambio de simetría se hace evidente tanto en difracción de electrones como de neutrones o sincrotrón por la aparición, a baja temperatura, de un conjunto de reflexiones de débil intensidad, extinguidas en el grupo espacial  $P6_3/mmc$  y permitidas en el de simetría ortorrómbica.

En este trabajo no queda perfectamente determinada la temperatura a la que tiene lugar esta transición. En este sentido, los diagramas de difracción de electrones a  $92\text{ K}$  muestran claramente el conjunto de reflexiones extra prohibidas en la simetría hexagonal. La intensidad de estos máximos se mantiene hasta una temperatura  $\approx 200\text{ K}$ , disminuye considerablemente entre  $200$  y  $265\text{ K}$  y desaparece a  $T > 267\text{ K}$ . Sin embargo, los autores establecen como  $T_t \sim 350\text{ K}$  ( $T_t$  = temperatura de transición). Nótese que esta temperatura es mucho más elevada que la propuesta por Sacchetti *et al.*<sup>6</sup> a partir de los resultados de la espectroscopia Raman. Esta distorsión estructural correspondería a una ligera rotación de los dímeros  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  que comparten vértices asociada a un desplazamiento de los oxígenos que inducen a su vez un movimiento de cizalla de los cationes  $\text{Sr}^{2+}$  que forman las capas  $\text{SrO}_3$  cúbicas (**figura V.4.1**). El origen de esta transición parece ser principalmente estérico y no parece estar relacionado

<sup>5</sup> Daoud-Aladine, A.; Martin, C.; Chapon, L. C.; Hervieu, M.; Knight, K. S.; Brunelli, M.; Radaelli, P. G. *Phys. Rev. B*. **2007**, 75, 104417.

con las propiedades magnéticas de esta fase. Es más, en este trabajo no se hace referencia al cambio de color ni a su posible relación con esta distorsión estructural.



**Figura V.4.1.** Modos de desplazamiento atómico responsables de la transición estructural en  $\text{SrMnO}_3$ . **(a)** Modos de desplazamiento para Mn,  $\text{Sr}_1$  y  $\text{O}_2$ ; **(b)** Modos de desplazamiento para el  $\text{O}_1$ .

Por último, en 2008 G. Álvarez *et al.*<sup>6</sup> llevan a cabo un estudio de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  en forma de polvo policristalino por EPR (resonancia electrónica paramagnética) en el rango de temperaturas entre 90 – 400 K. Los cambios observados en el espectro de la muestra confirman la transición PM-AFM a  $T_N = 276 \text{ K}$ . Por debajo de esta temperatura, no se detecta ningún cambio en los momentos magnéticos o en el campo del cristal. A partir de estos resultados, los autores concluyen que el termocromismo no parece estar relacionado con una transición de orden magnético o tránsitos del campo del cristal.

Un resumen de estos trabajos en los que se recoge la temperatura de transición determinada mediante diferentes técnicas así como algunas observaciones sobre el origen de esta transición se muestran en la **tabla V.4.2**.

**Tabla V.4.2.** Resumen bibliográfico de los datos más significativos relativos a la transición estructural del  $\text{SrMnO}_3$  a baja temperatura.

REFERENCIA	$T_r$ (K) / TÉCNICA	¿ORIGEN?
Heiras <i>et al.</i> <sup>2</sup>	140 / fotoluminiscencia	No estructural
Sacchetti <i>et al.</i> <sup>3,4</sup>	100 - 200 / Raman	Reorganización de la red octaédrica dando lugar a $6\text{H-SrMnO}_3$ Ligera rotación de las unidades $\text{Mn}_2\text{O}_9$ que comparten vértices (desplazamientos de los $\text{O}(1)$ ) acoplado a un movimiento de cizalla de los cationes $\text{Sr}^{2+}$ en el plano $ab$
Daoud-Aladine <i>et al.</i> <sup>5</sup>	< 350 / NPD y ED	

A pesar de los esfuerzos de estos autores, todavía no se conoce con claridad la relación entre el termocromismo y la transición estructural descrita anteriormente para

<sup>6</sup> Álvarez, G.; Heiras, H.; Castellanos, M.; Valenzuela, R. J. *Magn. Magn. Mater.* **2008**, 320, e117-e120.

<sup>7</sup> Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Jones, C. W. *J. Solid State Chem.* **1988**, 74, 60-66.

la perovskita hexagonal  $\text{SrMnO}_3$  y aún existen algunas cuestiones que permanecen sin resolver: origen del cambio de color, temperatura a la que tiene lugar, relación con la morfología y estructura de las partículas...

Para profundizar en estos aspectos, hemos llevado a cabo un detallado análisis estructural de dos muestras de  $\text{SrMnO}_3$  con distinta morfología y tamaño de partícula. Una, obtenida por el método de síntesis hidrotermal (referida en el texto como muestra micro, con tamaño  $\sim 15 \mu\text{m}$  de longitud y  $\sim 4 \mu\text{m}$  de anchura y forma de bipirámide hexagonal), del modo descrito en el apartado V.2. La segunda muestra (denominada nano) es de tamaño nanométrico ( $\sim 70 \text{ nm}$ ) y ha sido preparada por descomposición térmica de un precursor metal-orgánico, como se detalla en el apartado V.3 de esta memoria. Este análisis se ha realizado por distintas técnicas difractométricas (difracción de electrones, XRD, NPD) y espectroscópicas (Raman) en función de la temperatura.

### A) "Revisiting the thermochromic behaviour of the $4\text{H-SrMnO}_3$ low temperature phase"

Para su posterior publicación en *Chemistry of Materials*.

## **Revisiting the thermochromic behaviour of the $4\text{H-SrMnO}_3$ low temperature phase**

Irma N. González-Jiménez<sup>1</sup>, Almudena Torres-Pardo<sup>1</sup>, María Hernando, Áurea Varela<sup>1</sup>, José M. González-Calbet<sup>1, 2</sup>, Esteban Climent<sup>3</sup>, Alicia de Andrés<sup>3</sup> and Marina Parras<sup>1, \*</sup>.

\* Corresponding author: mparras@ucm.es

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (SPAIN).

<sup>2</sup> Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid (SPAIN).

<sup>3</sup> Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid (SPAIN).

## **INTRODUCTION**

Thermochromism phenomenon can be described as a reversible change in the optical properties of a material as a result of a change in temperature[1]. This property has been observed and studied in polymers[2], simple and mixed oxides[1, 3], sulfides[4], etc. Thermochromism was firstly described in  $4\text{H-SrMnO}_3$  by Heiras *et al.*[5] with no association to any structural change. Since this study, there were several works in the literature devoted to establish the cause of thermochromism in this perovskite. In this sense, the Raman spectroscopy characterization of this phase[6],[7] reveals a faint structural change between 200-100 K. The authors associated it to the tilting and



bending of the oxygen ions in face-sharing  $\text{MnO}_6$  octahedra. A later work revealed a crossover in the specific heat curve of hexagonal  $\text{SrMnO}_3$  related to the vibration of Sr atoms at the 2a site along c-axis[8]. However, it was not until 2007 that the presence of a structural transition was clearly established, at  $T \sim 350$  K, by Daoud-Aladine *et al.*[9]. It corresponded to a subtle structural distortion of the 4H-framework that decreases the symmetry of the system from hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) to orthorhombic ( $C222_1$ ). The studied phase transition would involve a slight tilting of the corner-sharing  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  units coupled to a shear motion of  $\text{Sr}^{2+}$  cations that form the cubic  $\text{SrO}_3$  layers. The origin of this transition seemed to be mainly due to steric effects and not related to the magnetic properties of this phase. This fact was supported by EPR (Electron Paramagnetic Resonance) measurements as a function of temperature[10].

Despite the efforts of all these authors, the structural transition in  $\text{SrMnO}_3$  is not well established and yet there are some questions that remain unclear. These are mainly related to the origin of the transition or to the existence of a relationship between this and the change in colour mentioned above. In order to shed some light to these questions and reach a better understanding of this phenomenon in this system, a thorough study of  $\text{SrMnO}_3$ , with controlled morphology and particle size, in terms of detailed structural characterization (XRD, NPD and ED) as a function of temperature was performed. In addition, changes in the colour coordinates at room and low temperature were detected that might be related to the structural change.

## EXPERIMENTAL SECTION

A microcrystalline sample (herein, micro) with nominal composition  $\text{SrMnO}_3$  was prepared by hydrothermal synthesis at  $T = 200$  °C and  $t = 36$  h with  $[\text{KOH}] = 2$  M, dissolving the required amounts of  $\text{SrSO}_4$  (Aldrich, 99 %),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98 +%), and  $\text{KMnO}_4$  (Aldrich, 99 %) in distilled water following the synthetic procedure described in ref.[11].

A nanometric sample (herein, nano) with composition  $\text{SrMnO}_{3.0}$  was prepared by decomposition of  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$  heterometallic Sr/Mn precursor at 1173 K. The complete synthetic pathway is described in ref.[12].

A polycrystalline sample (herein, bulk), obtained by ceramic method grinding stoichiometric amounts of  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9+ %) and  $\text{MnO}_2$  (Aldrich) and heating this mixture at high temperature for several days, was also prepared to be able to compare previous results from literature. Details of the synthesis method can be found in ref.[13]. Characteristic SEM images of the prepared samples are shown in **figure S1** in the supporting information.

Powder X-ray diffraction (XRD) patterns were collected using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54056$  Å) on a Panalytical X'PERT PRO MPD diffractometer equipped with a germanium 111 primary beam monochromator and X'Celerator fast detector at different temperatures: ranging from 20 to room temperature (RT) with a low temperature chamber *Phenix* from *Oxford Cryosystems* and from RT to 460 K with a high temperature chamber *Anton Paar HTK2000*.

Neutron powder diffraction (NPD) data were collected at RT, 250, 170, 125, 95 and at 70 K on the high resolution powder diffractometer D2B at the Institute Laue Langevin (ILL), Grenoble, France. D2B works with neutrons of wavelength 1.594 Å and the angular range covered by the detectors extends from 5 to 165° in scattering angle (step size of 0.05 °). Diffraction data were analyzed by the Rietveld method[14] using the Fullprof program[15].

Selected Area Electron Diffraction (SAED) at RT and low temperature was performed on a JEOL JEMARM200cF electron microscope (Cold Emission Gun) operating at 200 kV

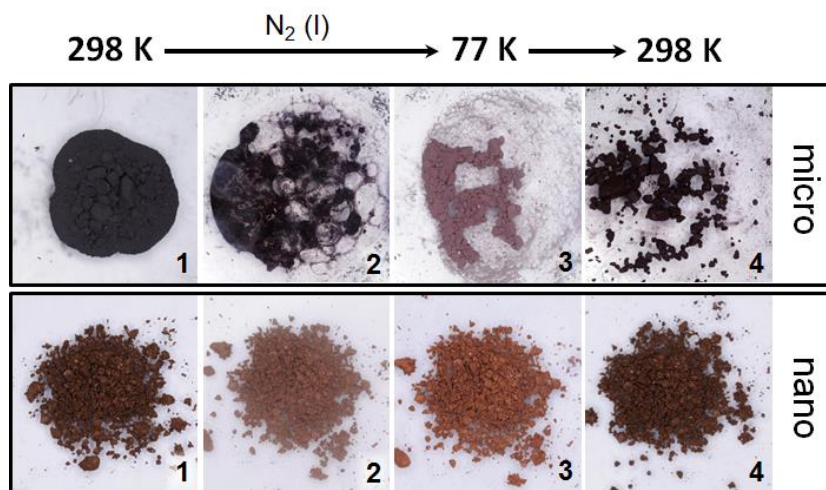
provided with a spherical aberration corrector in probe (current emission density  $\sim 1.4 \times 10^{-9}$  A and probe size  $\sim 0.08$  nm), a GIF-QuantumER spectrometer and an Oxford INCA-350 detector. A Gatan double tilt ( $\pm 24^\circ$ ) cooling holder model 636 was used for RT and low temperature observation.

Optical colour spectra and colour coordinates were obtained with a Luci-100 spectrometer with viewing geometry  $d/8^\circ$ ,  $10^\circ$  - standard observer and D65 illuminant. Micro-Raman experiments were performed at room temperature using the 488 nm line of an  $\text{Ar}^+$  laser (incident power around 1-2 mW) with an Olympus microscope (x100 and x20 objectives) and a "super-notch-plus" filter from Kaiser. The scattered light was analyzed with a Jobin-Yvon HR-460 monochromator coupled to a Peltier cooled Synapse CCD. The measurements were done in backscattering geometry and, in certain cases, the polarization of the scattered light was analyzed. We use Porto's notation for the single and nanocrystals. The terms "parallel" and "perpendicular" refer to the orientation of the polarization analyzer with respect to the incident polarization. The spectra were corrected by the experimental response of the system since the sensitivity to parallel and perpendicular polarizations are quite different. The incident laser light produces local heating of the illuminated region as evidenced by peak widening and loss of the weaker features (**figure S2** in supporting information). The energy density was therefore reduced (using neutral filters and the x20 objective) to the value where the peak widths remain constant. An Oxford helium flux cryostat was used with nitrogen to perform the temperature studies in the range from 77 K to RT. The samples were pressed into pellets with KBr to better dissipate the heat produced by laser illumination and to improve the thermal contact inside the cryostat.

## RESULTS and DISCUSSION

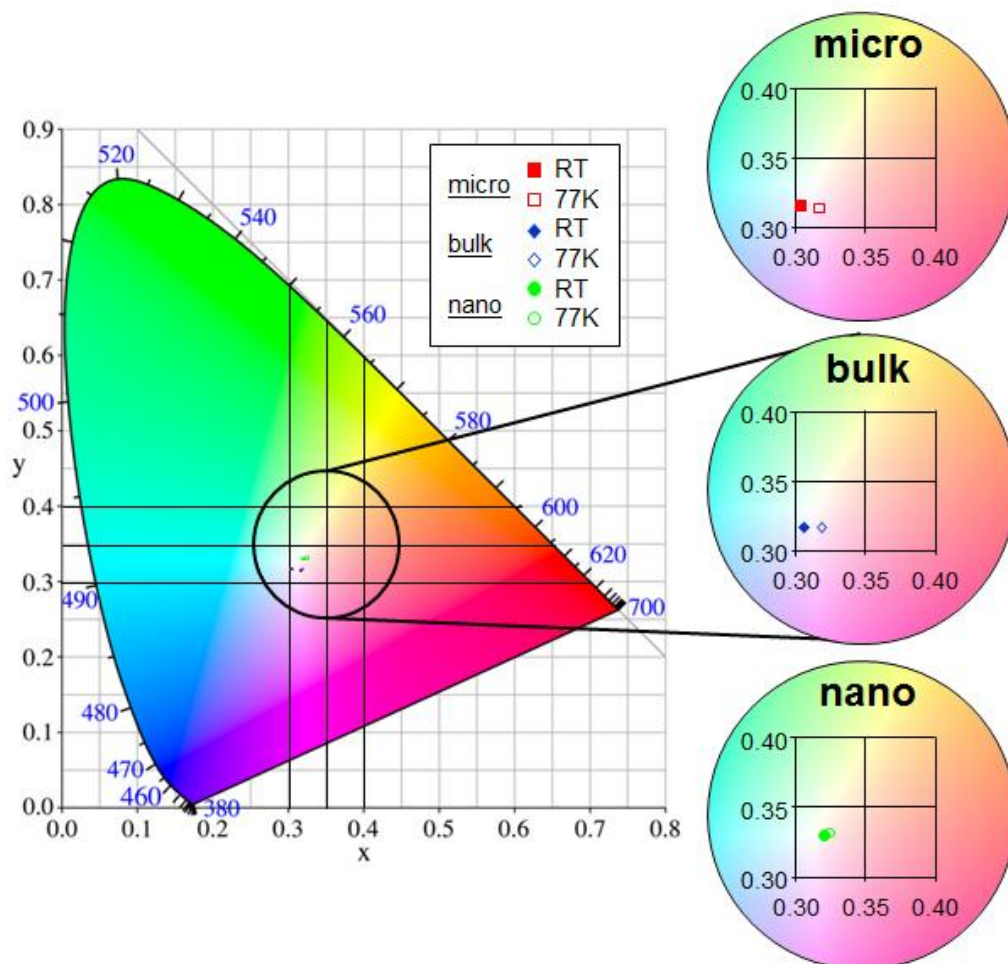
It was already reported by Heiras *et al.* [5] that bulk  $\text{SrMnO}_3$  suffers a change in colour from black to violet when decreasing temperature with liquid nitrogen.

Following this, we have immersed micro and nano samples into liquid nitrogen while taking pictures during the process (**figure 1**). Indeed, a same colour change is clearly visible to the naked eye for micro sample, whereas nano sample only seems to gain some brightness. It is worth mentioning that nano sample presents dark brown colour at room temperature (RT), whereas both micro and bulk sample are black. Therefore, particle size might have some effect in the optical properties of this material.



**Figure 1.** Micro and nano- $\text{SrMnO}_3$  images taken before immersing the samples into  $\text{N}_2(\text{l})$  (298 K) and while immersed (77 K). **1-4)** Evolution of the color change with temperature for both samples.

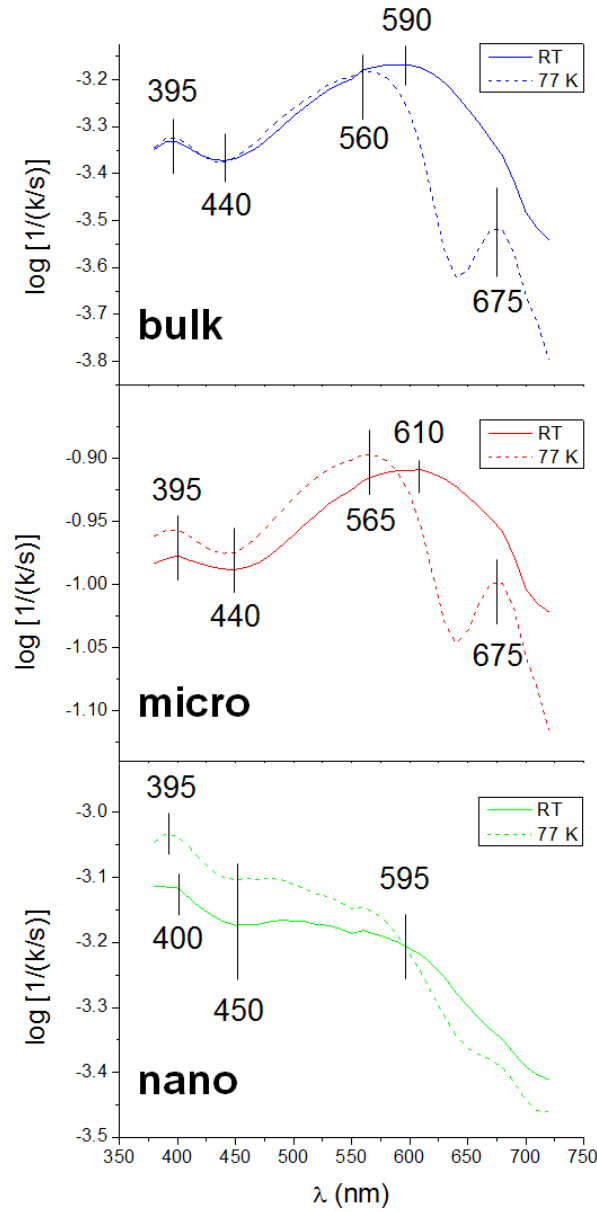
The colour purity of the materials has been estimated by colorimetric measurements at 298 and 77 K using CIE 1931 colour matching functions. **Figure 2** shows the CIE chromaticity diagram and colour coordinates (x, y) for micro and nano samples, as well as for a bulk sample as a reference.



**Figure 2.** CIE chromaticity diagram with the color coordinates (x, y) of the tristimulus values for micro, nano and reference bulk samples at RT (solid symbols) and 77 K (hollow symbols).

As it can be observed for all samples, chromaticity coordinates are located in the white light region. However, there is a slight change from blue to red region for samples with a bigger particle size (micro and bulk), while x and y coordinates remain practically unaffected for the nano sample. One can clearly appreciate these features in the apparent absorbance spectra in **figure 3**.

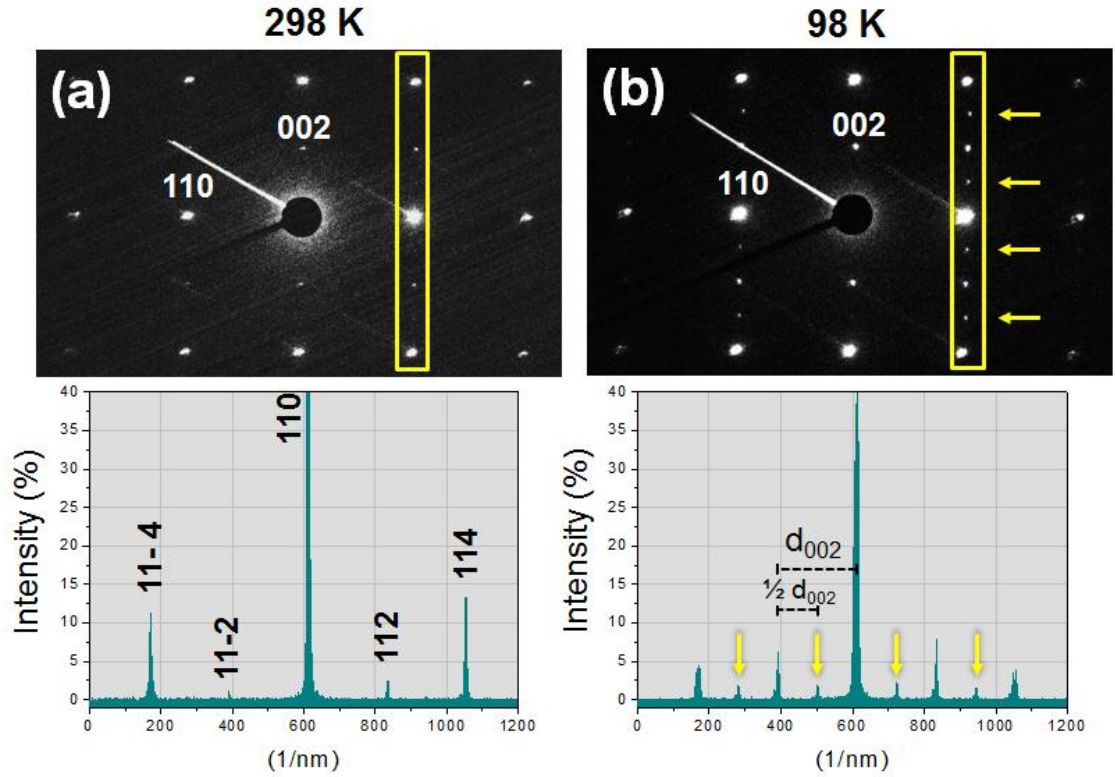
The plotted spectra in **figure 3** are obtained from diffuse reflectance data for the three different samples as pellets. The broad band that covers the whole visible range peaking ca. 600 nm at room temperature is splitted into two bands for micro and bulk samples at 77K but changes only slightly for nano one.



**Figure 3.** Apparent absorbance ( $\log [1/(k/s)]$ ) as a function of wavelength for micro (red), nano (green) and reference bulk (blue) samples at RT (solid lines) and 77 K (dashed lines).  $K$  and  $S$  are the absorption and scattering coefficient of the samples, respectively.

Regarding these results, we have already shown that optical properties of  $\text{SrMnO}_3$  seem to be particle size dependent. As mentioned in the introduction, several attempts to relate these changes in the optical properties with the structural transition have been reported only for bulk material[9]. Therefore, in light of this, it would be interesting to know whether this structural change could be also associated to particle size. Taking this into account, we consider that a further insight on this matter needs to be undertaken. In this sense, we have performed an exhaustive structural study of our samples (micro and nano) as a function of temperature. This research might ultimately settle the basis of the connection between morphology, structural transition and optical properties.

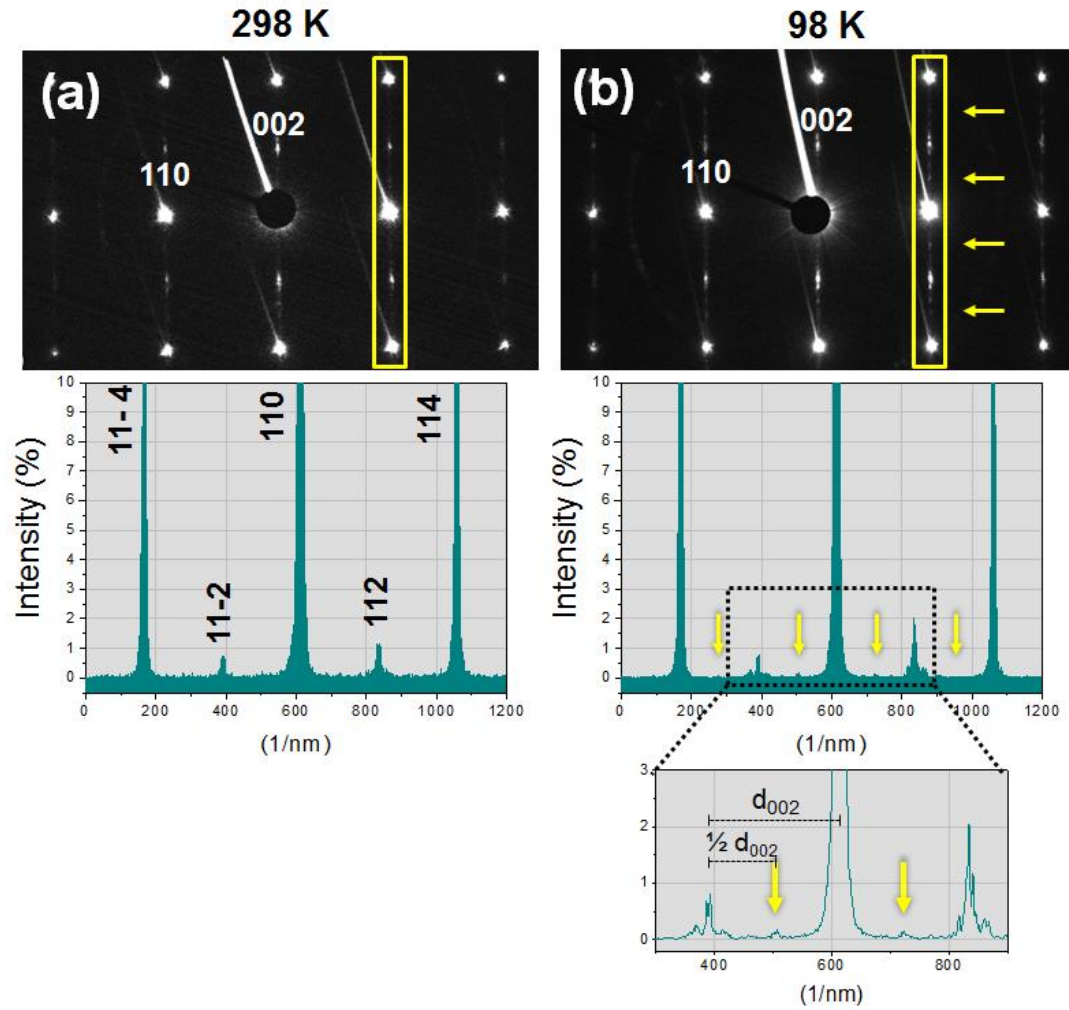
Structural information at a local level of  $\text{SrMnO}_3$  with different morphologies as a function of temperature was acquired by means of SAED in order to establish the distortion at a local level. **Figure 4** shows the diffraction pattern of micro sample along  $[1-10]$  zone axis at room and low temperature.



**Figure 4.** Normalized SAED patterns along  $[1-10]$  zone axis and corresponding diffraction spot intensity profiles of the  $(11\ell)$  reflections for micro sample at **(a)** 298 and **(b)** 98 K, respectively. The corresponding reflection indices of the maxima intensity peaks are labelled in **(a)** for readers clarity. Extra weak reflections appear in **(b)** at half  $d_{002}$ .

All the maxima can be assigned to a hexagonal unit cell of parameters close to  $a \approx 5.45 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 9.08 \text{ \AA}$  consistent to (hchc)-4H polytype. Besides, in this projection the extinction conditions  $hh\bar{2}h = 2n$ , are coherent with the space group  $P6_3/mmc$ . However, at low temperature (**Figure 4b**) a set of extra reflections (marked with yellow arrows) of weak intensity and openly violating the  $P6_3/mmc$  symmetry (odd  $\ell$  indices), can be observed. This is much clearer in the spot intensity profile corresponding to the marked area in the diffraction pattern. The intensity of these maxima decreases gradually when increasing temperature until  $T \approx 250 \text{ K}$ , where they are scarcely visible. The same experiment was performed for nano sample. **Figure 5** shows the evolution of the maxima intensity in the SAED patterns along  $[1-10]$  zone axis at room and low temperature. Diffraction pattern at RT corresponds, again, with the reciprocal plane  $(110)^*$  of the 4H-unit cell. Certain streaking along  $c^*$ -axis indicates the presence of intergrowth defects along the hexagonal  $c$ -axis. This hinders the study of the forbidden regions in the  $[1-10]$  zone axis at 98 K (**Figure 4b**). Fortunately, it is possible to distinguish them in the intensity profile of the diffraction maxima and its enlargement. What seems clear is that these forbidden reflections are less intense in the nano than in the micro sample at the same temperature.





**Figure 5.** Normalized SAED patterns along  $[1-10]$  zone axis and corresponding diffraction spot intensity profiles of the  $(11\ell)$  reflections for nano sample at (a) 298 and (b) 98 K, respectively. The corresponding reflection indices of the maxima intensity peaks are labelled in (a) for readers clarity. Extra weak reflections appear in (b) at half  $d_{002}$ .

According to these results, a subtle structural change in  $4\text{H-SrMnO}_3$  at low temperature is taking place, lowering the space symmetry from hexagonal to orthorhombic. This is in good agreement with the observations reported by Daoud-Aladine *et al.*[9] in bulk material. Besides, although this change is more evident for micro or bulk samples, it is also subtly observed for the nano one, suggesting this is a non-size dependent feature.

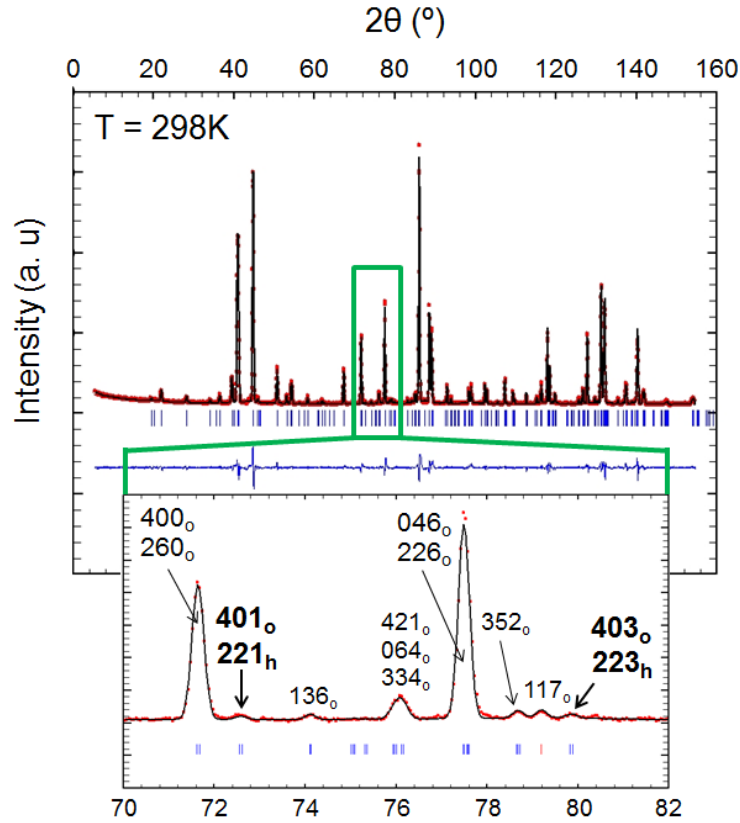
In order to carefully assess this structural distortion, a NPD and XRD study was carried out for micro and nano samples at different temperatures.

### Micro sample

In agreement with TEM results, NPD patterns show the presence of a number of  $(hkl)$  Bragg reflections with odd  $\ell$  indices forbidden in  $P6_3/mmc$  space group. Even at RT, two additional peaks around  $2\theta = 72.6$  and  $78.9^\circ$  are clearly visible which should be indexed as  $221_h$  and  $223_h$ , respectively, in the hexagonal setting (h) being the latter the more intense. This feature was already observed and attributed to a subtle structural distortion from hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) to orthorhombic ( $C222_1$ ) symmetry. Both cells are

related to each other by  $a_o = a_h$ ;  $b_o = a_h + 2b_h$ ;  $c_o = c_h$  (o and h refer to orthorhombic and hexagonal symmetries, respectively)[9].

Taking this into account, the refinement of the NPD data at RT was performed using the structural parameters of orthorhombic  $\text{SrMnO}_3$  as starting model. Fitting of the NPD and difference profiles between observed and calculated data for orthorhombic  $\text{SrMnO}_3$  is shown in **figure 6**.



**Figure 6.** Observed (red), calculated (black) and difference profile (blue) of NPD pattern for micro sample at RT. The enlargement shows  $221_h$  and  $223_h$  forbidden reflections in  $P6_3/mmc$  space group. They correspond to  $401_o$  and  $403_o$  in the new orthorhombic cell ( $C222_1$ ), respectively. h and o indicates hexagonal and orthorhombic symmetry, respectively.

The atomic coordinates, isotropic thermal parameters and occupancy factors of all atoms were refined. The refinement results show that both anionic and cationic sublattices are fully occupied within the experimental error. Atomic positions resulting from the refinement at 298 and 70 K are listed in **table I**. Selected interatomic distances are given in **table II**.

Below Néel temperature ( $T_N$ ), the NPD data show magnetic contributions, which correspond to a 3D-AFM ordering. The magnetic structure of  $\text{SrMnO}_3$  compound corresponds to an antiferromagnetic arrangement with the magnetic moments of first neighbours Mn-ions aligned antiparallel giving rise to ferromagnetic sheets with the magnetic moments stacked antiferromagnetically perpendicular to the c-axis. The magnetic contribution has been considered in the structural refinement by using the propagation vector  $k = (0, 0, 0)$  in the orthorhombic cell[13]. The magnetic moment of the manganese (IV) ions, extracted from our Rietveld refinements, increases when decreasing temperature. It reaches its maximal value at 70 K ( $2.22 \mu_B$  along a-axis).



## V. El sistema $\text{SrMnO}_3$

The structure is formed by dimers of  $\text{MnO}_6$  octahedra sharing faces linked by corners along c-axis (**figure 7**). The  $\text{MnO}_6$  octahedra are distorted with different Mn-O distances (see **table II**). The average value (1.892(3) Å) is in agreement with that observed for Mn(IV)-O in the same oxygen environment for related structures[16-18]. The Mn-Mn distance is similar to that found in other hexagonal Mn-related structures as 4H-BaMnO<sub>3</sub>[19] , showing the subtlety of the structural distortion.

**Table I.** Structural parameters from the refinement for micro  $\text{SrMnO}_3$  sample at 298 and 70 K.

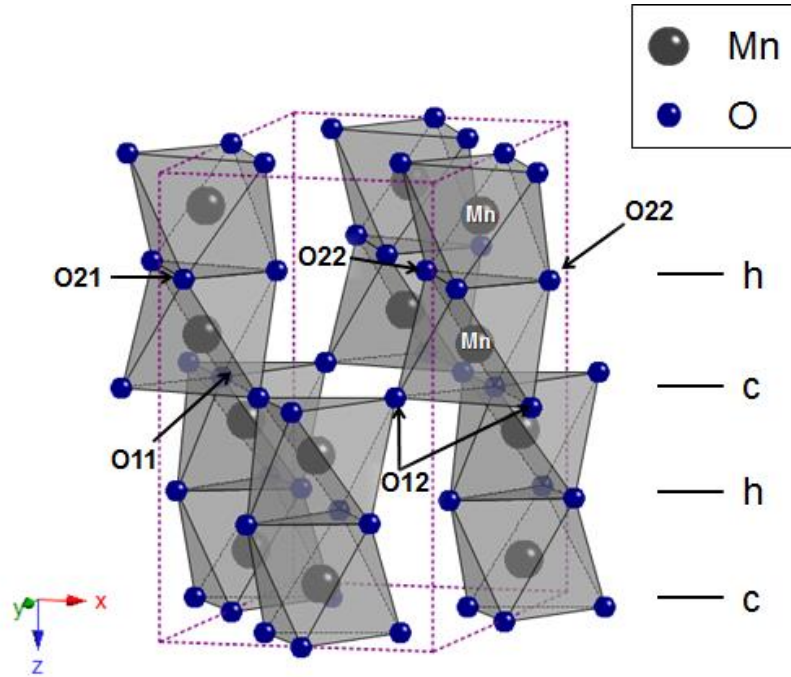
T = 298 K: C222 <sub>1</sub> a <sub>0</sub> = 5.44470(3) Å b <sub>0</sub> = 9.43961(5) Å c <sub>0</sub> = 9.07737(3) Å <sup>a</sup>					
Atom	Wickoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Sr1	4a	0.010(2)	0	0	0.73(3)
Sr2	4b	0	1/3	1/4	0.73(3)
Mn	8c	-0.008(2)	1/3	0.6127(3)	0.19(4)
O11	4a	0.517(2)	0	0	0.93(4)
O12	8c	0.760(2)	1/4	0.0052(6)	0.93(4)
O21	4b	0	-0.1794(7)	1/4	0.38(3)
O22	8c	0.2722(9)	0.0892(5)	0.2435(6)	0.38(3)
T = 70 K: C222 <sub>1</sub> a <sub>0</sub> = 5.43804(3) Å b <sub>0</sub> = 9.40890(5) Å c <sub>0</sub> = 9.05911(4) Å <sup>b</sup>					
Atom	Wickoff	X	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Sr1	4a	0.017(2)	0	0	0.44(4)
Sr2	4b	0	1/3	1/4	0.44(4)
Mn	8c	-0.0114(2)	1/3	0.6114(5)	0.33(2)
O11	4a	0.523(2)	0	0	0.64(3)
O12	8c	0.7723(2)	1/4	0.0094(5)	0.64(3)
O21	4b	0	-0.1798(11)	1/4	0.52(4)
O22	8c	0.2720(12)	0.0885(8)	0.2409(5)	0.52(4)

<sup>a</sup>NPD  $\chi^2$  = 6.85, R<sub>Bragg</sub> = 5.09 %; Rf-factor = 6.68 %

<sup>b</sup>NPD  $\chi^2$  = 12.3, R<sub>Bragg</sub> = 7.54 %; Rf-factor = 6.31 %

**Table II.** Selected interatomic distances ( $\text{\AA}$ ) and angles ( $^\circ$ ) in micro  $\text{SrMnO}_3$  sample at room temperature (RT) and  $T = 70 \text{ K}$ .

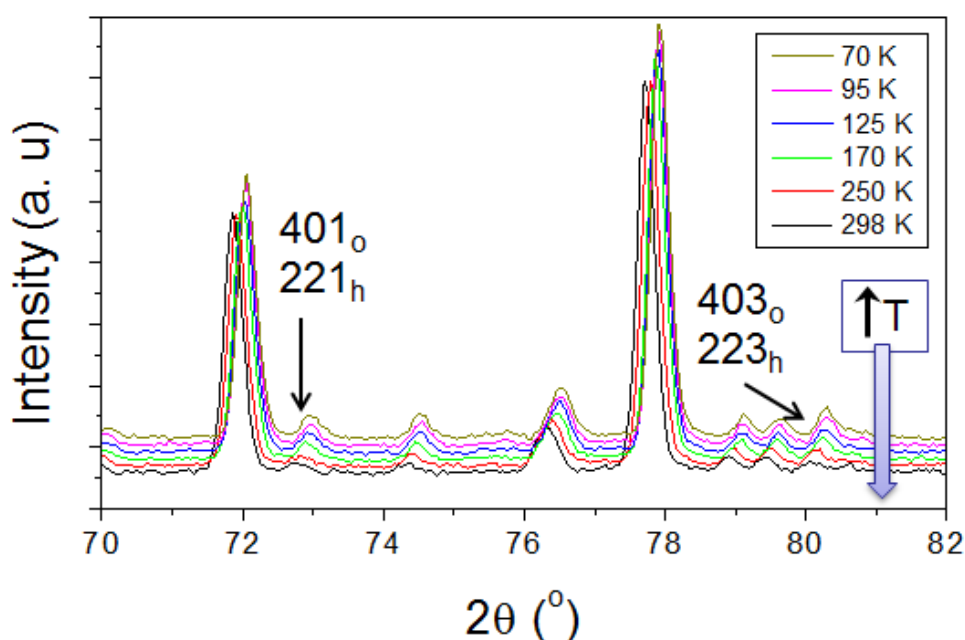
<b>Distances</b>	<b>RT</b>	<b>70K</b>
Mn-O11	1.877(2)	1.866(2)
Mn-O12	1.89(1)	1.870(9)
Mn-O12	1.86(1)	1.87(1)
Mn-O1x <sub>(average)</sub>	1.877	1.868
Mn-O21	1.915(6)	1.915(7)
Mn-O22	1.915(9)	1.901(9)
Mn-O22	1.896(9)	1.927(8)
Mn-O2x <sub>(average)</sub>	1.909	1.914
Mn-O <sub>(average)</sub>	1.892(3)	1.891(3)
distortion	$1.37 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$
Mn-Mn	2.502(3)	2.514(3)
<b>Angles</b>	<b>RT</b>	<b>70K</b>
Mn-O11-Mn	177.0(1)	176.1(2)
Mn-O12-Mn	177.1(8)	173.6(8)
Mn-O1x-Mn <sub>(average)</sub>	177.0	174.8
Mn-O22-Mn	81.7(4)	82.1(5)
Mn-O21-Mn	81.3(3)	82.1(4)
Mn-O2x-Mn <sub>(average)</sub>	81.5	82.1



**Figure 7.** Structural model for orthorhombic  $\text{SrMnO}_3$  at room temperature. Sr atoms have been omitted for clarity. h and c indicate hexagonal and cubic layers, respectively.

Mn atoms in face-sharing octahedra are displaced away from their centre position of the polyhedra towards the adjacent cubic layers. Besides, a contraction of the oxygen triangle in hexagonal faces, compared to the cubic ones, is also observed (see **table S1** in supporting information). Both factors shield the repulsive interactions between the Mn atoms in the  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  dimers.

Comparing data from NPD refinements at 298 and 70 K (see **tables I and II**), several observations must be taken into account. Firstly, no substantial differences were found in most interatomic Mn-O distances and angles of the  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  dimers and, in addition, these are temperature independent within the experimental error. On the contrary, there are significant variations in both Sr1 and O12 atomic positions as well as in the Mn-O-Mn angles of the corner sharing units. This is related to the nature of the orthorhombic distortion [9]. Actually, it appears that this distortion involves a slight tilting of the corner-sharing units coupled to a displacement of the Sr and O atoms in the cubic plane (i.e. Sr1 and O1). Accordingly, Mn-O(11)/(12)-Mn angles result a clear signature of the structural distortion degree. Therefore, in order to evaluate such distortion, it would be convenient to study the variation of this tilting angle versus temperature. For this purpose, NPD experiments at temperatures ranging from 70 to 298 K were performed. **Figure 8** shows the NPD data at 298, 250, 170, 125, 95 and 70 K in the range between  $70 \leq 2\theta \leq 82$ , where the orthorhombic reflections appear.



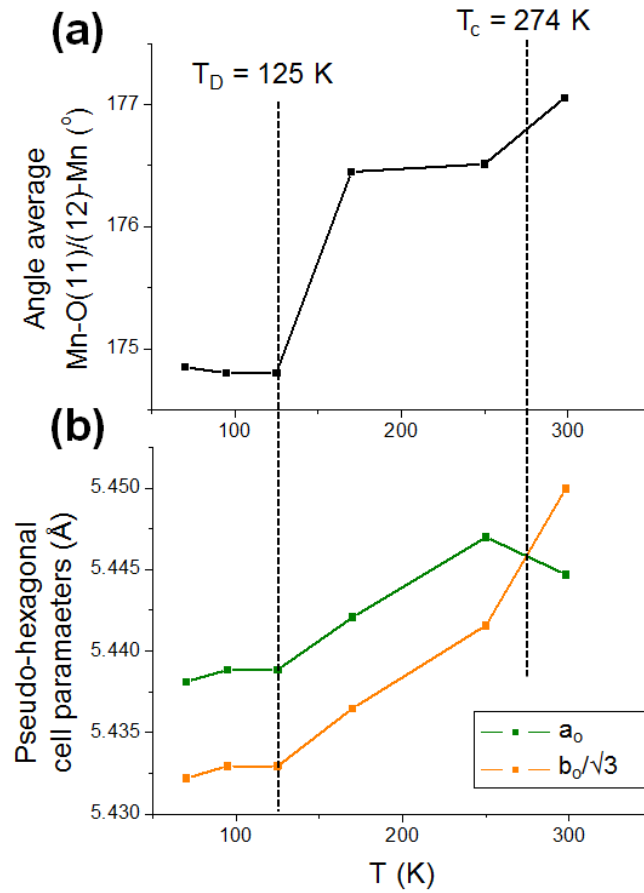
**Figure 8.** NPD patterns of the micro sample in the  $2\theta$  range  $70 \leq 2\theta \leq 82$  at different temperatures.

A peculiar variation in the intensity of both peaks ( $401_o$  and  $403_o$ ) with the temperature is observed. From 298 K, the intensity of both reflections increases when temperature decreases reaching a maximum at  $T \sim 125$  K. From this value to 70 K, the intensity remains almost constant. The refinement of these patterns is shown in Supporting Information. The variation of the Mn-O(11)/(12)-Mn angle values (gathered in **table S2** in supporting information) as a function of temperature is shown in **figure 9a**.

As it can be observed, the trend on the variation of the average angle is similar to that found in the intensity of the  $401_o$  and  $403_o$  reflections. The value slightly decreases reaching a minimal value at 125 K ( $\text{Mn-O}(1x)\text{-Mn}_{\text{average}} = 174.8^\circ$ ). Below this temperature, the angle value remains constant down to 70 K. These results seem to indicate that the orthorhombic distortion is gradually increased from 298 to  $\sim 125$  K. At this temperature,  $T_D$ , the maximal distortion seems to be achieved.

Such feature can be also appreciated in the variation of the unit cell parameters as a function of temperature; therefore, cell parameters of the pseudo-hexagonal lattice  $a_h$  and  $b_h$  (defined as  $a_h = a_o$ ;  $b_h = b_o/\sqrt{3}$ ;  $c_h = c_o$ ) versus temperature are plotted in **Figure 9b**. A similar behaviour than that observed for the tilting angle is seen at low temperatures. The unit cell parameters are almost constant from 70 to 125 K and, they slightly increase until 250 K. At  $T_C = 274$  K, a crossover between  $a_h$  and  $b_h$  is evidenced.

This figure indicates that the phase transition does not occur at a defined temperature below RT and reveals that non trivial structural changes are occurring at two different temperatures, 125 and  $\sim 270$  K. It is noticeable that the Debye Waller (DW) factors ( $B$ ) for O1 and Sr at RT are significantly large and that the corresponding average displacements (calculated from  $B = 8 \pi \langle u^2 \rangle$ ) are larger than the distortion of the hexagonal structure (see **tables I** and **II**). At 70K these DW factors decrease for Sr but oxygen atoms retain high values.



**Figure 9.** (a) NPD refined Mn-O(11)/(12)-Mn angle average and (b) pseudo-hexagonal cell parameters as a function of temperature. Green line for  $a_0$ ; and orange line for  $b_0/\sqrt{3}$  (error is on the fifth decimal place).  $T_D$  and  $T_C$  indicate maximal orthorhombic distortion and crossover temperatures, respectively.

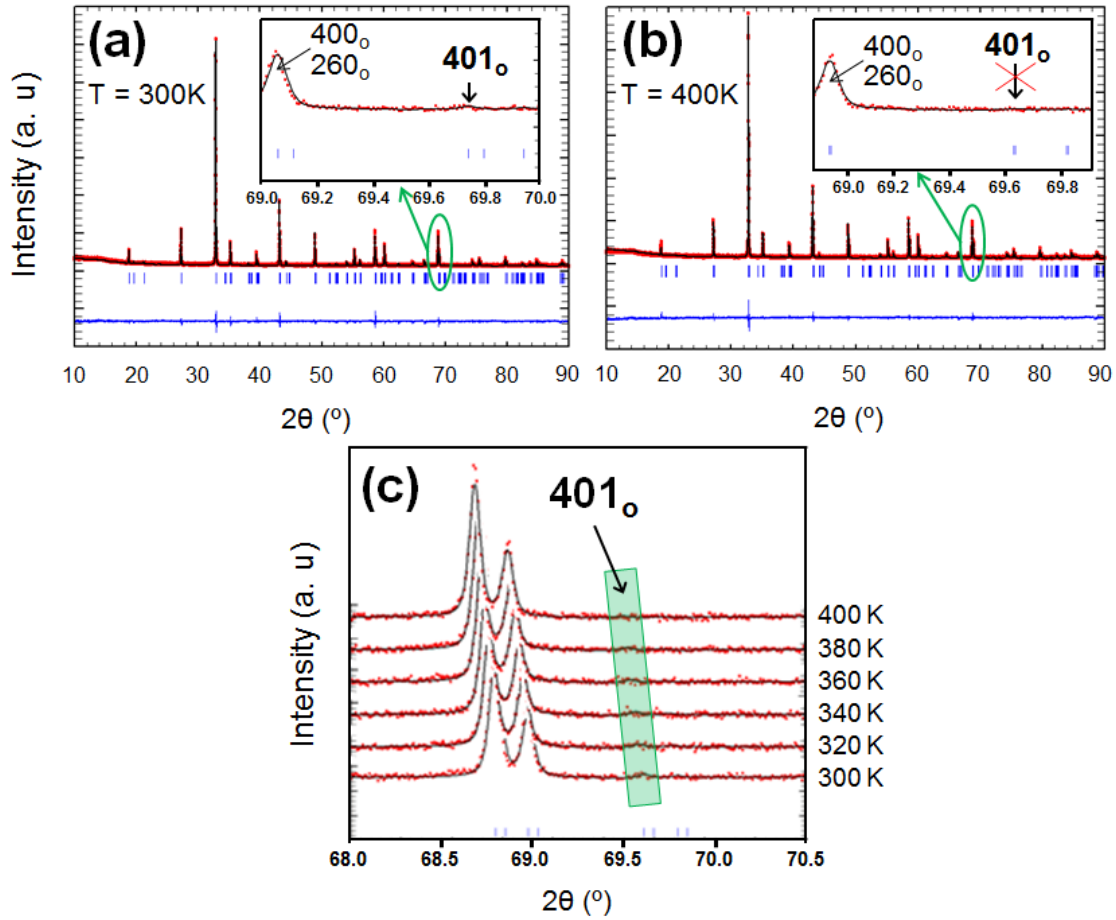
In perovskites, similar disorder has been related either to the deformations induced by polaron hopping, to a dynamic disorder consequence of an intrinsic instability of the system, or to small fluctuations in composition. The first two situations are dynamic, although different to the standard thermal disorder associated to phonons, and either disappear at an insulator-metal transition[20] or transform into a static disorder[21]. In the studied sample, neither cationic nor anionic deficiency is found by NPD data. Moreover, Mn oxidation state was found to be IV in all checked crystals. Finally, local probes as TEM and ED of a large number of crystals showed no presence of structural defects.

The average disorder of Sr, indicated by the DW factor values, decreases at 70K but that of oxygen is only slightly reduced; The dynamical component may be due to the instability of the hexagonal structure which produces orthorhombic distortions of the octahedra and of the unit cell in a coupled way *similarly to charge density waves* and which become frozen at a certain temperature when the orthorhombic phase is finally established. On the other hand, the static component could be related to faults in dimers stacking that may induce the dispersion of the atomic positions and of the Mn-O11-Mn and Mn-O12-Mn angles between neighboring dimers.

To follow the evolution of the lattice parameters with the temperature, a thorough study of the sample screening temperature (20-460 K) was performed by XRD. **Figure 10a** shows the XRD profile refinement at RT. In the enlargement, the presence of the

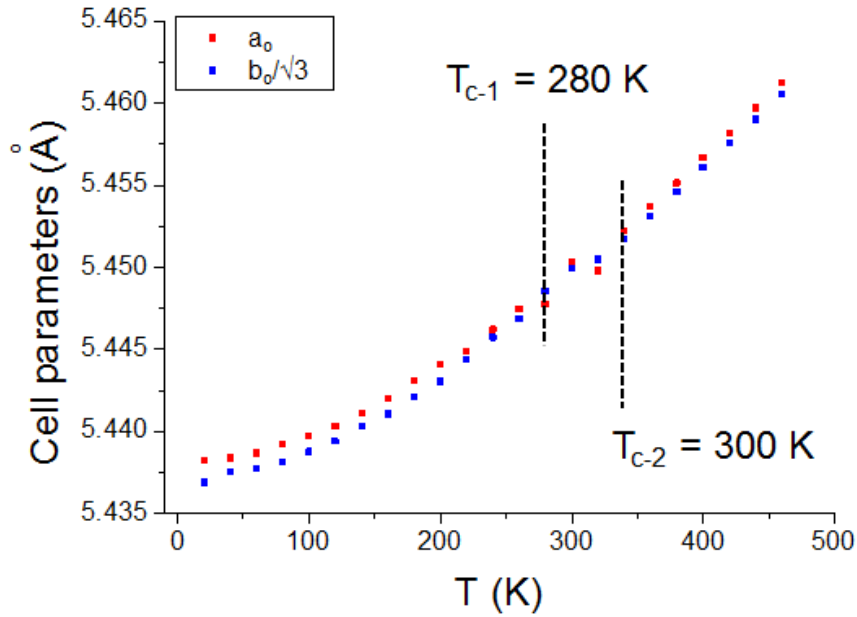
$401_o/221_h$  extra reflection (the most intense in XRD) is clearly seen. However, the same reflection disappears at 400 K (**figure 10b**). Taking this into account, it seems the transition is taking place in the temperature range of 300-400 K.

In order to elucidate the transition temperature, **figure 10c** shows the evolution of the intensity of this reflection as a function of temperature in the range of 300-400 K.



**Figure 10.** Observed, calculated and difference profile of XRD pattern for micro sample and an enlargements showing  $401_o$  reflection at **(a)** 300 K and **(b)** 400 K. **(c)** Observed and calculated profiles of XRD patterns collected in the range of 300-400 K. Green square highlights the  $401_o$  peak position for each pattern. h and o indicate hexagonal and orthorhombic, respectively.

At  $T \sim 320-340$  K, the intensity of the  $401_o$  reflection is barely noticeable and it vanishes gradually at temperatures above 360-380 K so that at 400 K it completely disappears. Hence, the model of Battle *et al.*[13] with hexagonal  $P6_3/mmc$  symmetry is a valid approximation above this temperature. The extracted pseudo-hexagonal parameters from the combined refinement of XRD and NPD data versus temperature are shown in **figure 11**. The expected thermal expansion is observed together with several peculiarities. At low temperature (below 100 K), the variation of cell parameters remains almost constant with temperature and, besides, the largest difference between  $a_o$  and  $b_o/\sqrt{3}$  takes place (20-100 K). This reflects that the structural distortion achieves its maximal value at temperature close to 100 K, in agreement with NPD results.



**Figure 11.** XRD refined cell pseudo-hexagonal parameters as a function of temperature for micro  $\text{SrMnO}_3$  sample. Red dots for  $a_0$ ; and blue dots for  $b_0/\sqrt{3}$ . Error is on the fifth decimal place.  $T_c$  indicates crossover temperature.

In the temperature range from 100 to 340 K, the lattice parameters increase slightly with temperature whereas the difference between  $a_h$  and  $b_h$  decreases. The presence of two crossovers at  $T_{c-1} \sim 280$  and  $T_{c-2} \sim 340$  K, reveal that non-trivial subtle structural distortions are occurring. At  $T > 340$  K, the expected thermal expansion is recovered. Note that no significant differences between  $a_h$  and  $b_h$  are detected, thus indicating the orthorhombic distortion is negligible above this temperature. This allows the establishment of the transition temperature at around 340 K.

At this point, one would like to remind that the two magnetic events described in the literature for bulk 4H- $\text{SrMnO}_3$  [13] are also present in micro sample as reported for similar hydrothermally-prepared samples in ref.[11]. A long-range antiferromagnetism at  $T_N \sim 278$  K related to superexchange magnetic interactions between Mn-O-Mn in corner-sharing octahedra and short range AFM coupling between the two  $\text{Mn}^{4+}$  ions in the  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  dimers; although the latter is not always observed in the corresponding magnetization curves.

Interestingly, Daoud-Aladine *et al.*[9] agreed that distorted  $\text{SrMnO}_3$  presented the same magnetic events, magnetic ordering below  $T_N = 286$  K and correlations associated to direct exchange interactions inside each  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  pair below  $T_S = 380$  K. The authors reported that the structural phase transition temperature may coincide with the changes observed in magnetization at  $T_S = 380$  K and, has no connection, with the magnetic order at  $T_N = 286$  K. In contrast, from our combined NPD and XRD results, two structural features at  $T \sim 280$  and 340 K, which coincide with both magnetic events reported by Battle *et al.*[13], are clearly observed. Although we are not able to establish correlations between both structural and magnetic transitions, it seems acceptable that the bending of the Mn-O(O11, O22)-Mn angle might be responsible of the weak FM contribution recently reported[11], according to Goodenough-Kanamori-Anderson (GKA) rules[22-24].



At this point, a detailed Raman study has been performed in order to acquire structural information at a local level. Moreover, the data have been interpreted in the light of the above described structural results.

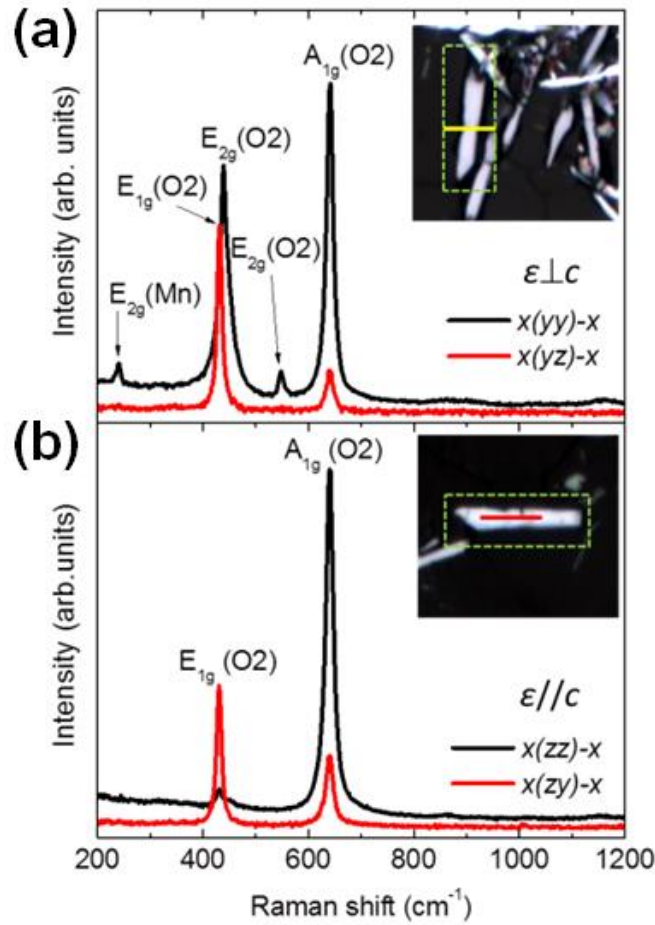
Raman spectra of  $\text{SrMnO}_3$  compound as single and nanocrystals have been obtained and analyzed as a function of temperature. The polycrystalline sample (bulk) is also studied in order to compare to previous results from literature. The active Raman modes of the hexagonal structure (4H) are:  $1A_{1g}$  (O2) +  $1A_{1g}$  (Mn) +  $1E_{2g}$  (Sr2) +  $1E_{2g}$  (Mn) +  $2E_{2g}$  (O2) +  $1E_{1g}$  (O2), ions involved in each mode are indicated in parenthesis. In this structure, the O1 (corresponding to the oxygen ions located at the corners shared by two dimers) are not Raman active. Among the 8 expected peaks, 6 have been reported and assigned to specific vibration modes[7]. The modes  $A_{1g}$ (Mn) and  $E_{2g}$ (Sr) are not detected while calculations predict frequencies of 131 and 97.8  $\text{cm}^{-1}$ [8].

The single crystals (micro) are large enough to identify them individually and to select the adequate orientations in order to facilitate the polarization analysis. The crystals are needle shaped with a long dimension that has been checked to correspond to the c-axis (see optical images at the insets of **figure 12**). In **figure 12** and **table III** we have therefore considered the facets as ac planes. In **table III** the Raman active modes for the different scattering geometries (in Porto's notation) are indicated for hexagonal and orthorhombic space groups.

**Table III.** Raman active modes in different experimental configurations for hexagonal and orthorhombic  $\text{SrMnO}_3$ . The measured frequencies for the single crystals (micro sample) at 298 K are also included.

Crystal orientation	Polarization configuration	$P6_3/mmc(D6h)$		$C222_1(D2)$
		Allowed modes	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Allowed modes
c-axis// $\epsilon$	$x(zz)\bar{x}$	$A_{1g}$	646 (O2)	A
c-axis// $\epsilon$	$x(zy)\bar{x}$	$E_{1g}$	436(O2)	$B_2, B_3$
c-axis $\perp\epsilon$	$x(yy)\bar{x}$	$A_{1g}, E_{2g}$	243 (Mn), 442 (O2), 548 (O2), 646 (O2)	A
c-axis $\perp\epsilon$	$x(yz)\bar{x}$	$E_{1g}$	436(O2)	$B_2, B_3$
a-axis// $\epsilon$	$z(xy)\bar{z}$	$E_{2g}$	243 (Mn), 442 (O2), 548 (O2)	$B_1$

The RT spectra of individual single crystals, corrected by the experimental sensitivities to the different polarization directions, are shown in **figure 12**. The selection rules are perfectly fulfilled except for the  $A_{1g}$  (O2) peak whose intensity does not vanish in perpendicular configurations (yz or zy). We rule out that it could be associated to small miss-orientation of the crystals since this occurs only to this  $A_{1g}$  peak and several crystals have been checked. Mn  $E_{1g}$  mode reported at 344  $\text{cm}^{-1}$  (ref. [6]) is not detected in any of our samples.

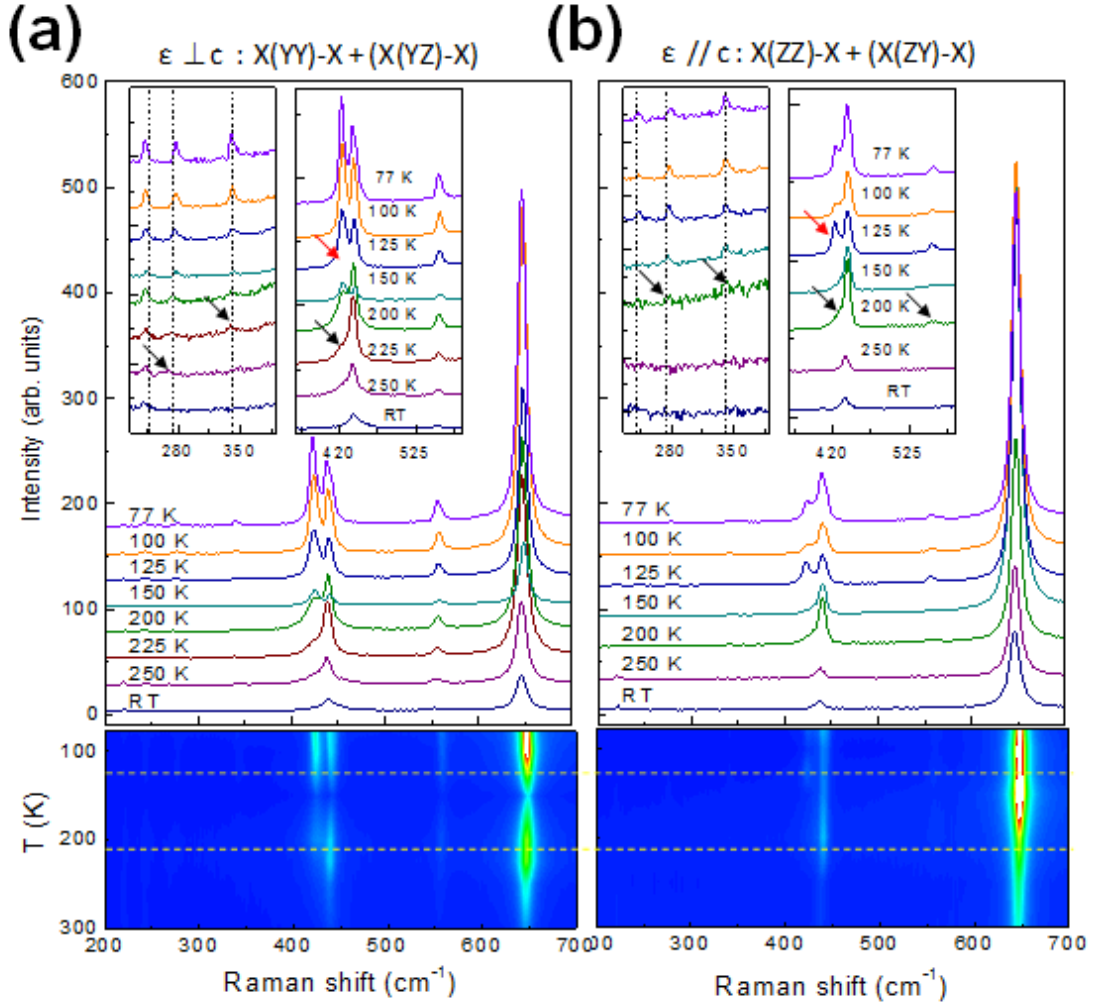


**Figure 12.** Room-temperature Raman spectra of 4H-SrMnO<sub>3</sub> single crystals (micro sample) where the polarization is along **(a)** a-axis or **(b)** c-axis in both parallel (black lines) and orthogonal (red lines) configurations in Porto's notation. The insets show optical images of the crystals and the lines indicate the incident polarization direction.

The symmetry of the structure at low temperature is reduced from the  $D6h$  point group of the hexagonal 4H-polytype to the  $D2$  of the orthorhombic  $C222_1$  space group. The unit cell size is doubled but the number of formulas in the primitive cells is maintained constant ( $Z = 4$ ) so that, although the total number of normal modes is the same, the number of Raman active modes increases. In the orthorhombic structure all sites can participate in Raman modes which are now  $13 A + 17 B_1 + 15 B_2 + 15 B_3$ . The correlation of the normal modes between hexagonal and orthorhombic structures is the following:  $A_{1g} \rightarrow A$ ,  $E_{1g} \rightarrow B_2 + B_3$  and  $E_{2g} \rightarrow A + B_1$ . In **table III** the activity of the modes in the orthorhombic symmetry for the indicated experimental configuration is also collected, note that  $B_1$  modes cannot be detected if c-axis is perpendicular to the incident beam as in the present case for the single crystals since the c-axis is common to both structural phases.

As a first approximation, a small distortion of the hexagonal structure with this orthorhombic symmetry would split degenerate modes ( $E_{1g}$  and  $E_{2g}$ ) and, also, new peaks related to O11 and O12 (former O1) vibrations, now Raman active, are expected. The interatomic distances present only very small, even negligible, changes with temperature so that the frequencies are not expected to change much and

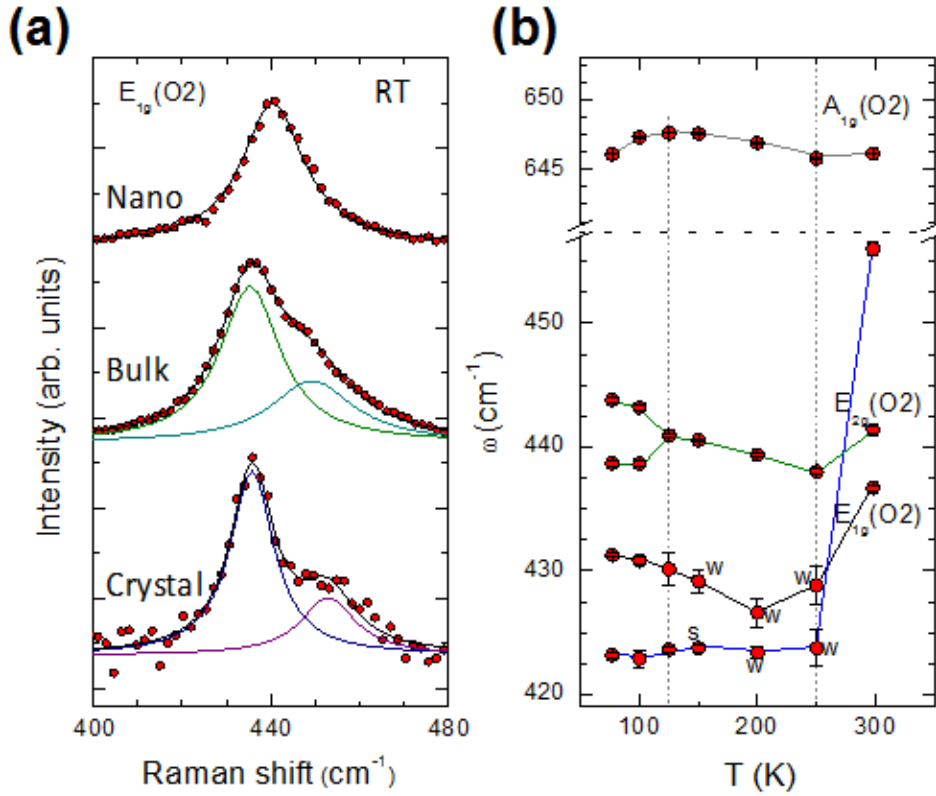
possible new modes related to O2 will have similar frequencies. Nevertheless, Mn-O distances for O1 (O11 and O12 in C222<sub>1</sub>) are smaller than those for O2 (O21 and O22 in C222<sub>1</sub>) in both structures (see **table II**) therefore their vibrational frequencies will be significantly higher. Calculations of the infrared (IR) modes of  $\text{SrMnO}_3$  in 4H phase predict higher frequencies for vibrations related to O1 than for those related to O2[8].



**Figure 13.** Temperature evolution of Raman spectra for 4H- $\text{SrMnO}_3$  single crystals where the polarization is along **(a)** c-axis or **(b)** a-axis.

**Figure 13a** shows the evolution of the Raman spectra of a single crystal with the incident polarization parallel to c-axis, where only  $A_{1g}$  and  $E_{1g}$  modes are allowed in the hexagonal structure. In **figure 13b** the incident polarization is perpendicular to c-axis and here, all modes are allowed since the scattered light polarization is not analyzed. As temperature decreases, only small changes occur regarding the number of peaks and their frequencies besides the previously reported splitting of the  $E_{1g}$  and  $E_{2g}$  modes at around 430  $\text{cm}^{-1}$ [6]. These results justify the analysis of the Raman data considering the hexagonal 4H structure for RT and a pseudo-hexagonal approach for lower temperatures. Nevertheless, the structural analysis by XRD and NPD data indicates that, already at RT, forbidden reflections for the 4H structure are detected and the data are better fitted within the C222<sub>1</sub> orthorhombic space group. At RT the deviation from the 4H structure is very small (total distortion amplitude = 0.2608 Å) and consists in a relative

rotation of the connected dimers where O1 suffer the most important, though small ( $0.0926 \text{ \AA}$  and  $0.0729 \text{ \AA}$ ), deviations from their 4H positions. A closer inspection of the Raman spectra shows a weak shoulder around  $456 \text{ cm}^{-1}$  for both micro and bulk samples (**figure 14a**) whose frequency decreases rapidly from  $456 \text{ cm}^{-1}$  at RT to  $423 \text{ cm}^{-1}$  at 200 K (**figure 14b**). This peak does not correspond to the hexagonal structure and its significant softening may be related to the increased distortion in terms of the Mn-O11-Mn and Mn-O12-Mn angles occurring in this temperature range which split from almost  $180^\circ$  to two smaller values (**table II**). This shoulder can be therefore an indication of the presence of distortions in the 4H structure that evolves from RT to around 200-250 K.

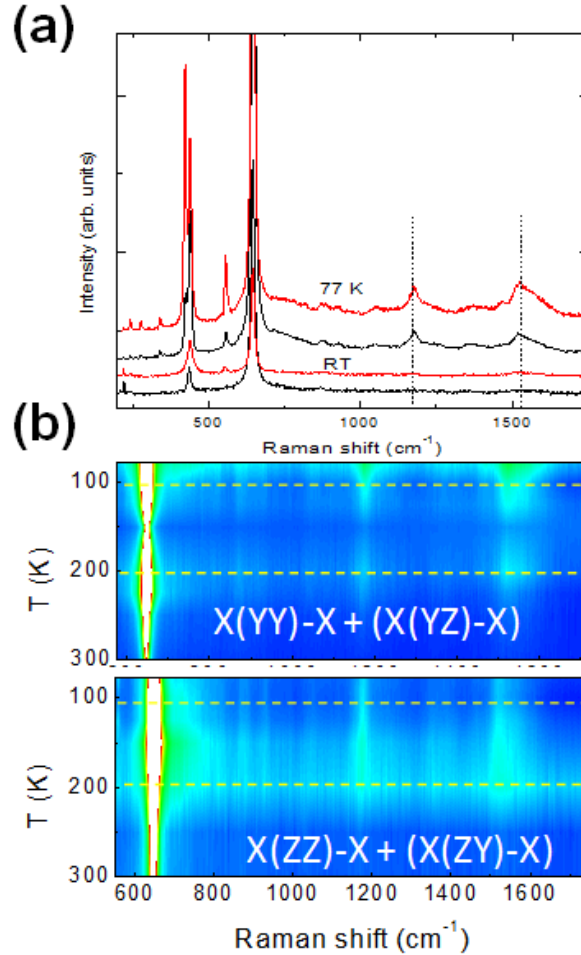


**Figure 14.** (a) Raman spectra of bulk and nano samples in parallel configuration and of single crystal (micro) in  $x(zz)x$  geometry at RT. Observed (red circles), and fitted (solid lines) peaks; (b) temperature evolution of several O2 related modes for  $\text{SrMnO}_3$  single crystals.

The evolution with temperature of the Raman spectra also evidences two temperature ranges with some peculiarities that can be related to the structural changes. At 200 K the clear failure of the selection rules and the initial splitting of some peaks evidence a reduction of the symmetry (see black arrows in **figure 13**). In **figure 13a** the forbidden  $E_{2g}$  peak around  $540 \text{ cm}^{-1}$  (observed in the correct geometry in **figure 13b**) appears at 200 K as well as a shoulder in the low frequency side of  $E_{1g} + E_{2g}$  region and a new peak at  $275 \text{ cm}^{-1}$ . At this temperature the peaks in the high frequency region, above  $800 \text{ cm}^{-1}$ , emerge (**figure 15a**). Similar peaks, in the high frequency region, were reported for the cubic phase of  $\text{SrMnO}_3$ [25] and associated to combination modes or to two magnons (at  $1171 \text{ cm}^{-1}$ ) and two phonons + one magnon (at  $1494 \text{ cm}^{-1}$ ). The almost identical frequencies for the two main features ( $1176$  and  $1520 \text{ cm}^{-1}$  in pseudo-hexagonal (4H)  $\text{SrMnO}_3$ ) are, in principle, surprising since the cubic and hexagonal structures are quite different. Nevertheless, the main antiferromagnetic interactions are established via superexchange through Mn-O-Mn bonds in both cases (for the 4H

structure these correspond to Mn-O1-Mn that connect the dimers) with very similar angles (in the range  $176 - 180^\circ$ ) and distances.

The initial enhancement of these peaks detected in both configurations (**figure 15**) as the temperature decreases to  $\sim 200$  K is close to the measured  $T_N$ , 286 K, and an important intensity increase is again observed around 100 K. Both temperatures also correspond to the structural anomalies observed by diffraction and in the Raman spectra.

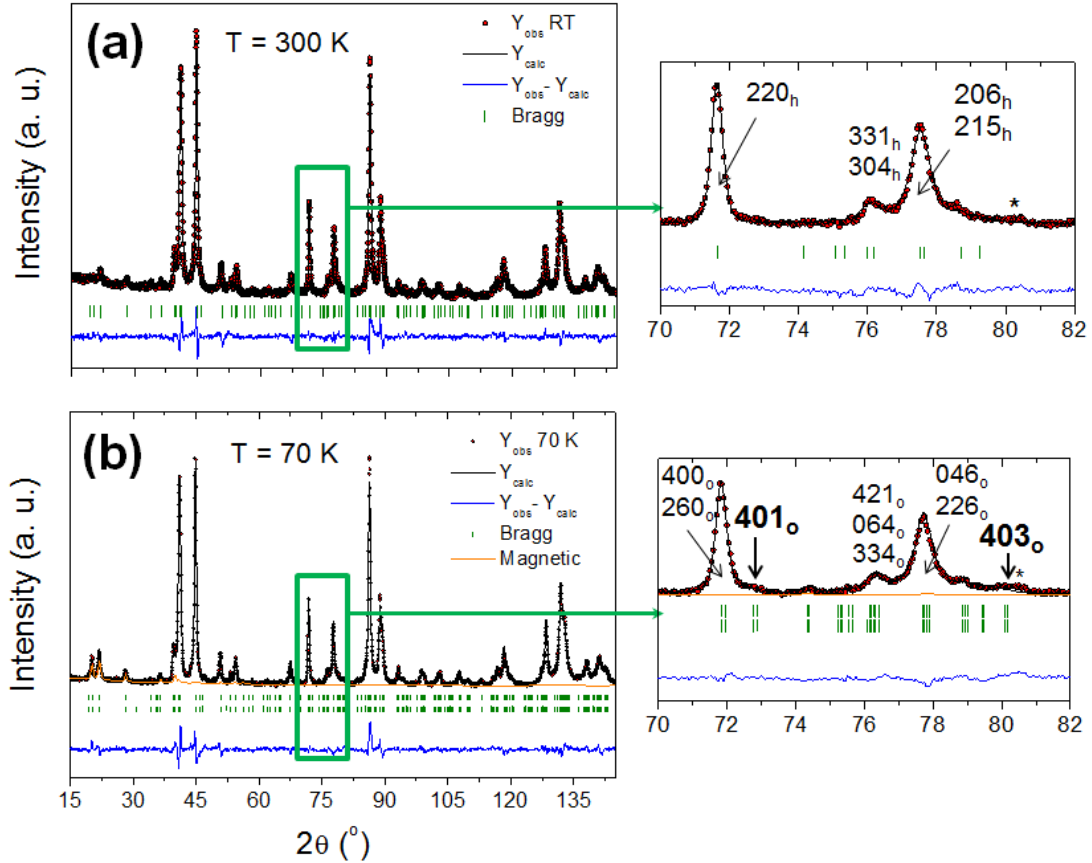


**Figure 15. (a)** Raman spectra at 77 K and 300 K of the single crystal (micro sample) in two polarization configurations: (yy) + (yz) red lines and (zz) + (zy) black lines. **(b)** 2D representation of the intensity vs. temperature in the high frequency range.

### Nano sample

According to TEM results, the NPD pattern refinement at RT (**figure 16a**) fits with the space group  $P6_3/mmc$  of hexagonal symmetry. In this case, there is no presence of any extra reflection that could be related to the orthorhombic distortion, as described previously for micro sample at this temperature. However, the characteristic reflections  $((221)_h/(401)_o)$  and  $((223)_h/(403)_o)$  of the orthorhombic distortion of the hexagonal symmetry are clearly visible at 70 K (**figure 16b**), so that, the NPD data refinement was carried out using the orthorhombic cell. The magnetic contribution has been taken into account in order to complete the refinement. It is worth mentioning that both the small

particle size and the structural defects present in the nano sample, provoke the broadening of the diffraction peaks thus hindering the refinement of the structure. In fact, the coherent diffraction domains result close to 20 nm (see refinement results in **table IV** and TEM image in **figure S4**).



**Figure 16.** Observed (red), calculated (black), magnetic contribution (orange) and difference profile (blue) of NPD pattern for nano sample at **(a)** RT and **(b)** 70 K. Green ticks represent the contribution from the nuclear and the magnetic scattering. The enlargements show the NPD pattern  $70 \leq 2\theta \leq 82^\circ$  region. At 70 K,  $401_o$  and  $403_o$  reflections of the orthorhombic cell ( $C222_1$ ), corresponding to  $221_h$  and  $223_h$  forbidden reflections in  $P6_3/mmc$  space group, are, although faintly, visible pointing out the orthorhombic distortion at this temperature. h and o indicates hexagonal and orthorhombic symmetry, respectively.

The atomic coordinates, isotropic thermal parameters and occupancy factors of all atoms were refined. The resulting atomic positions at 298 and 70 K are listed in **table IV** while selected atomic distances and angles are given in **table V**.



**Table IV.** Structural parameters from the refinement for nano SrMnO<sub>3</sub> sample at 298 and 70 K.

T = 298 K: P6 <sub>3</sub> /mmc a <sub>o</sub> = 2.4468(1) Å c <sub>o</sub> = 9.0710(2) Å <sup>a</sup>					
Atom	Wickoff	X	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Sr1	2a	0	0	0	0.75(4)
Sr2	2b	1/3	2/3	1/4	0.84(4)
Mn	4c	1/3	2/3	0.6152(3)	0.48(4)
O1	6g	1/2	0	0	1.72(4)
O1	6h	-0.8226(2)	0.8226(2)	3/4	0.98(2)
T = 70 K: C222 <sub>1</sub> a <sub>o</sub> = 5.4275(3) Å b <sub>o</sub> = 9.4185(3) Å c <sub>o</sub> = 9.0523(2) Å <sup>b</sup>					
Atom	Wickoff	x	y	z	B <sub>iso</sub> (Å <sup>2</sup> )
Sr1	4a	0.0101(2)	0	0	0.107(3)
Sr2	4b	0	1/3	1/4	0.107(3)
Mn	8c	-0.0117(3)	1/3	0.6144(4)	0.146(7)
O11	4a	0.5271(3)	0	0	0.917(6)
O12	8c	0.7628(2)	1/4	0.0073(8)	0.917(6)
O21	4b	0	-0.1766(1)	1/4	0.071(4)
O22	8c	0.2661(2)	0.0893(1)	0.2360(5)	0.071(4)

<sup>a</sup>NPD  $\chi^2$  = 6.85, R<sub>Bragg</sub> = 5.09 %; Rf-factor = 6.68 %

<sup>b</sup>NPD  $\chi^2$  = 4.45, R<sub>Bragg</sub> = 3.77 %; Rf-factor = 2.28 %, Magnetic R-factor = 9.92 %;  $\mu(\text{Mn}^{4+})$  = 2.27(5)  $\mu\text{B}$ 

Calculated average particle size: 22(1) nm

By comparing the obtained results at 70 K for micro and nano samples, several observations can be extracted. In nano sample, MnO<sub>6</sub> octahedra are slightly more distorted and Mn-Mn distance is a bit shorter (see **tables II and V**). On the other hand, the Mn-O1-Mn angle value, 175.7 °, is closer to 180 ° than the value found for the micro sample (174.8 °). These results indicate that the orthorhombic distortion degree present in nano sample is lessened.

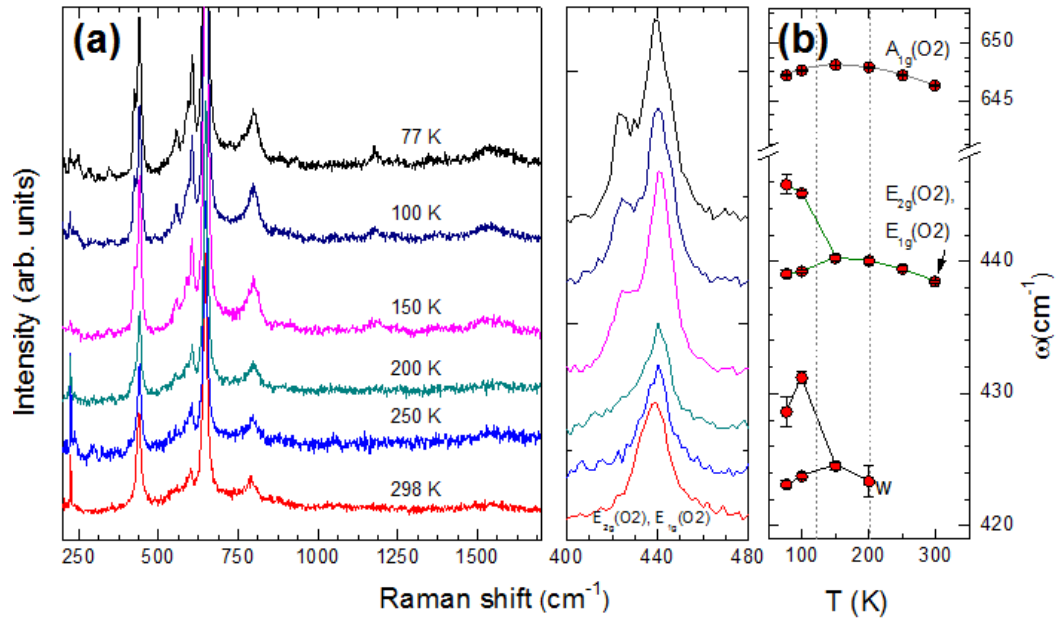
In order to evaluate such distortion, NPD experiments at intermediate temperatures (125, 170 and 215 K) have been undertaken. **Figure S5** (see supporting information) shows the corresponding NPD data in the range between 70 ° ≤ 2θ ≤ 82 °. The presence of the 401<sub>o</sub> reflection indicates that the structural transition from hexagonal to orthorhombic occurs at temperature close to 170 K.

The Raman spectra of the nano sample at RT present several differences compared to those of the micro sample. These are better observed as the temperature decreases (**figure 18a**). At RT: i) several extra peaks are present, already at RT, in two spectral regions around 590 and 780 cm<sup>-1</sup>, ii) O1 E<sub>1g</sub> and E<sub>2g</sub> modes around 430 cm<sup>-1</sup> cannot be resolved, their frequencies are much closer than in bulk and single-crystal samples, and iii) no shoulder is detected in the high frequency side of these peaks around 457 cm<sup>-1</sup> (**figure 14a**).

## V. El sistema $\text{SrMnO}_3$

**Table V.** Selected interatomic distances ( $\text{\AA}$ ) and angles ( $^\circ$ ) in nano  $\text{SrMnO}_3$  sample at room temperature (RT) and  $T = 70 \text{ K}$ .

Distances	RT	Distances	70K
Mn-O1	1.888(2)	Mn-O11	1.8823(2)
Mn-O1 x2	1.888(2)	Mn-O12	1.8471(5)
Mn-O1 <sub>(average)</sub>	1.888	Mn-O12	1.9118(5)
		Mn-O1x <sub>(average)</sub>	1.880
Mn-O2	1.912(2)	Mn-O21	1.9214(3)
Mn-O2 x2	1.913(2)	Mn-O22	1.8761(4)
Mn-O2 <sub>(average)</sub>	1.912	Mn-O22	1.9544(5)
		Mn-O2x <sub>(average)</sub>	1.917
Mn-O <sub>(average)</sub>	1.90(2)	Mn-O <sub>(average)</sub>	1.899(4)
distortion	$2.9 \times 10^{-4}$	distortion	$3.4 \times 10^{-4}$
Mn-Mn	2.446(4)	Mn-Mn	2.4588(6)
Angles	RT	Angles	70K
Mn-O1-Mn	179.983(1)	Mn-O11-Mn	174.94(2)
		Mn-O12-Mn	176.47(3)
		Mn-O1x-Mn <sub>(average)</sub>	175.71
Mn-O2-Mn	79.496(1)	Mn-O22-Mn	79.84(2)
		Mn-O21-Mn	79.56(1)
		Mn-O2x-Mn <sub>(average)</sub>	79.70



**Figure 17. (a)** Temperature dependence of the Raman spectra of nano- $\text{SrMnO}_3$  sample. Zoom of 400–480  $\text{cm}^{-1}$  region of the O2 bending modes in parallel polarization with the fitting to 1 (300K), 2 (200K) and 4 (100K) peaks. **(b)** Oxygen frequencies of nano sample vs temperature.

The spectra and their temperature dependence can be understood as originated from two different types of regions. The first one corresponds to domains of around 20 nm in diameter within the 70 nm particles which present a clean 4H-structure while the second type would correspond to the regions that present structural defects due to stacking faults[12]. The strong distortions of the latter activate the vibrations related to the more tightly bounded O1 oxygen (see Mn-O1 distances in **table II**) that are responsible of the peaks at around  $590\text{ cm}^{-1}$ . The wide band at around  $800\text{ cm}^{-1}$  cannot be assigned to a Mn-O1 stretching mode. A simple approach to estimate the breathing modes for M-O bonds in related oxides[26] predicts frequencies of  $644\text{ cm}^{-1}$  for O2 (average Mn-O2 bond distance =  $1.91\text{ \AA}$ ) and  $665\text{ cm}^{-1}$  for O1 (Mn-O1 =  $1.87\text{ \AA}$ ). While the  $A_{1g}(\text{O2})$  measured frequency matches exactly the calculated value, the  $800\text{ cm}^{-1}$  peak is far from that corresponding to O1. The Mn-O distance that would produce such high frequency, around  $1.75\text{ \AA}$ , is meaningless, therefore this wide band is more probably related to two phonon processes. At 200 K a weak shoulder around  $423\text{ cm}^{-1}$  is detected indicating the settling of orthorhombic distortions (seen at RT in micro sample) and, around 125 K, the splitting of the  $E_{1g}$  and  $E_{2g}$  peaks is established (**figure 17**). The peaks related to the antiferromagnetic coupling are also detected though weaker and at lower temperatures (around 150 K) at frequencies almost identical to those of the single crystals.

## CONCLUSIONS

The above results reveal that particle size has a strong influence in the physical properties of  $\text{SrMnO}_3$  oxide.

The combined XRD and NPD study shows that micro 4H- $\text{SrMnO}_3$  sample presents orthorhombic symmetry ( $C222_1$ ) at room temperature. At temperature close to 340 K, a phase transition occurs from orthorhombic to hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) symmetry corresponding to an ideal 4H structure. This structural change is due to the tilting of the corner sharing  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  units giving rise to Mn-O-Mn angles different of  $180^\circ$ . When temperature decreases, Mn-(O11)/(O12)-Mn angle values decrease reaching the maximal distortion at temperature close to 125 K. Besides, the clear failure of the selection rules, as well as the splitting of some peaks in the Raman spectra at temperatures below 200 K, evidences this symmetry reduction.

From these results, it can be excluded that the observed color change (under liquid  $\text{N}_2$ ) would be associated to the structural transition phase. However, it could be related to the maximal tilting degree of the  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  dimer units reflected in the maximal variation of the Mn-O-Mn angle value found at temperature close to 125 K.

Furthermore, it is worth recalling the presence of two anomalies in the variation of the cell parameters with temperature, that fits with the two magnetic transitions observed in 4H- $\text{SrMnO}_3$  at 340 and 286 K.

A very different structural and optical behavior is found when decreasing particle size down to nanometric size. Nano- $\text{SrMnO}_3$  sample adopts the ideal 4H hexagonal unit cell ( $P6_3/mmc$ ) at room temperature. The symmetry reduction from hexagonal to orthorhombic ( $C222_1$ ) only takes place at temperatures close to 170 K. This transition temperature is clearly lower than that found for the micro-sample ( $\sim 340\text{ K}$ ). Furthermore, even at 70 K, the orthorhombic distortion degree, assessed by the Mn-O-Mn angle value between  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  dimer units, is lessened compared to the micro sample one. This may be the reason why a colour change is not observed at this temperature. We cannot rule out the possibility that such transition takes place at lower temperatures

together with a sharper structural distortion. We would like to remind that when a phase transition occurs, it is known that particle size can modify the transition energy[27,28], having an effect over its accomplishment. Actually, for a determined transition taking place at whatever temperature range, the transition temperature should be lower, as particle size decreases.

## REFERENCES

- [1] Kiri, P.; Hyett, G.; Binions, R. *Adv. Mat. Lett.* **2010**, 1(2), 86-105.
- [2] Seeboth, A.; Löttsch, D.; Ruhmann, R.; Muehling, O. *Chem. Rev.* **2014**, 114(5), 3037–3068.
- [3] Tang, G.; Yu, T.; Cao, Y.; Chen, Y. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 1298-1301.
- [4] Lin, H.; Zhou, L-J.; Chen, L. *Chem. Mater.* **2012**, 24, 3406–3414.
- [5] Heiras, J.; Pichardo, E.; Mahmood, A.; López, T.; Pérez-Salas, R.; Siqueiros, J. M.; Blanco, O.; Castellanos, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2002**, 63, 591-595.
- [6] Sacchetti, A.; Baldini, M.; Crispoldi, F.; Postorino, P.; Dore, P.; Nucara, A. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 172407.
- [7] Sacchetti, A.; Baldini, M.; Postorino, P.; Martin, C.; Maignan, A. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, 37, 591-596.
- [8] Søndena, R.; Stølen, S.; Ravindran, P. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 214307.
- [9] Daoud-Aladine, A.; Martin, C.; Chapon, L. C.; Hervieu, M.; Knight, K. S.; Brunelli, M.; Radaelli, P. G. *Phys. Rev. B* **2007**, 75, 104417.
- [10] Álvarez, G.; Heiras, H.; Castellanos, M.; Valenzuela, R. *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, 320, e117-e120.
- [11] González-Jiménez, I. N.; Torres-Pardo, A.; García-Hernández, M.; González-Calbet, J. M.; Parras, M.; Varela, A. *Cryst. Growth Des.* **2015**, 15(5), 2192-2203.
- [12] González-Jiménez, I. N.; Torres-Pardo, A.; Sánchez-Peláez, A. E.; Gutiérrez, A.; García-Hernández, M.; González-Calbet, J. M.; Parras, M.; Varela, A. *Chem. Mater.* **2014**, 26, 2256–2265.
- [13] Battle, P. D.; Gibb, T. C.; Jones, C. W. *J. Solid State Chem.* **1988**, 74(1), 60-66.
- [14] Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2(2), 65-71.
- [15] Rodríguez-Carvajal, J. *Phys. B* **1993**, 192(1-2), 55-56.
- [16] Belik, A. A.; Matsushita, Y.; Katsuya, Y.; Tanaka, M.; Kolodiazny, T.; Isobe, M.; Takayama-Muromachi, E. *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 094438.
- [17] Cussen, E. J.; Battle, P. D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 831-838.
- [18] Sayagués, M. J.; Córdoba J. M.; Gotor, F. J. *J. Solid State Chem.* **2012**, 188, 12-16.
- [19] Adkin, J. J.; Hayward, M. A. *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 70-76.
- [20] Martín-Carrón, L.; de Andrés, A.; Martínez-Lope, M.; Casais, M.; Alonso, J. *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 174303.
- [21] Ghedira, M.; Chenavas, J.; Sayetat, F.; Marezio, M.; Massenet, O.; Mercier, J. *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 1491–1496.
- [22] Goodenough, J. B. *Phys. Rev.* **1955**, 100(2), 564-573.

- [23] Kanamori, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1959**, 10(2-3), 87-98.
- [24] Anderson, P. *Phys. Rev.* **1959**, 115(1), 2-13.
- [25] Kamba, S.; Goian, V.; Skoromets, V.; Hejtmánek, J.; Bovtun, V.; Kempa, M.; Borodavka, F.; Vaněk, P.; Belik, A. A.; Lee, J. H.; Pachterová, O.; Rabe, K. M. *Phys. Rev. B* **2014**, 89, 064308.
- [26] De Andres, A.; Taboada, S.; Martinez, J.; Salinas, A.; Hernández, J.; Sáez-Puche, R. *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14898.
- [27] Caboche, G.; Chaput, F.; Boilot, J. P.; Niepce, J. C.; *Silic. Indus.* **1993**, 58(5-6), 103-107.
- [28] Bernabén, N.; Ieriché, A.; Thierry, B.; Niepce, J. C.; Waser, R.; *Fourth Euroceramics* **1995**, 5, 203-210.

## SUPPORTING INFORMATION

for

### Revisiting the thermochromic behaviour of the $4\text{H-SrMnO}_3$ low temperature phase

Irma N. González-Jiménez<sup>1</sup>, Almudena Torres-Pardo<sup>1</sup>, María Hernando, Áurea Varela<sup>1</sup>, José M. González-Calbet<sup>1, 2</sup>, Esteban Climent<sup>3</sup>, Alicia de Andrés<sup>3</sup> and Marina Parras<sup>1, \*</sup>.

\* Corresponding author: [mparras@ucm.es](mailto:mparras@ucm.es)

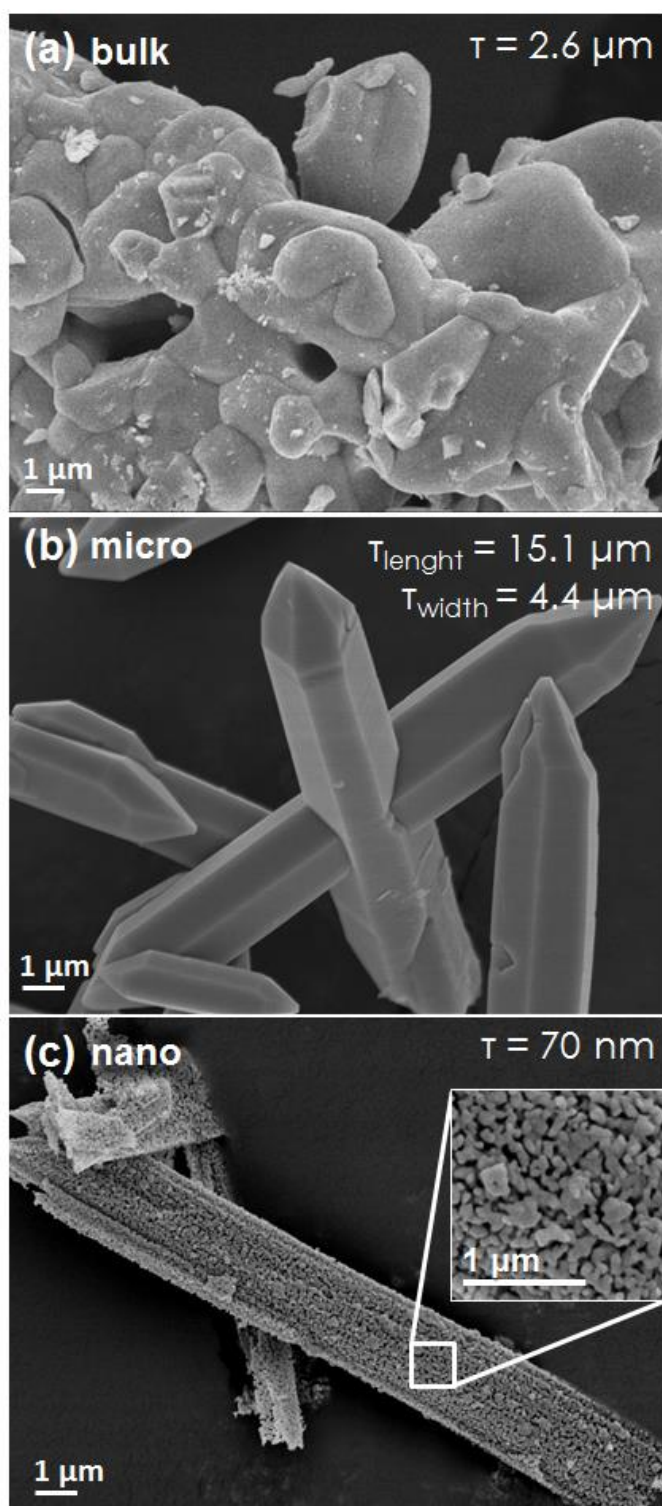
<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid (SPAIN).

<sup>2</sup> Centro Nacional de Microscopía Electrónica CNME, 28040 Madrid (SPAIN).

<sup>3</sup> Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid (SPAIN).

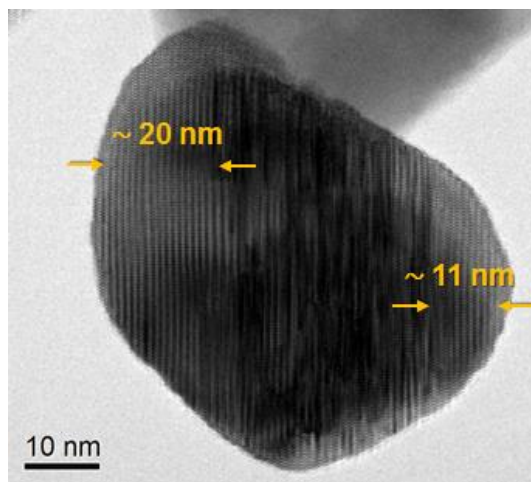


SEM images of all samples were acquired in a JEOL JSM-6335F with accelerate voltage of 5 kV.

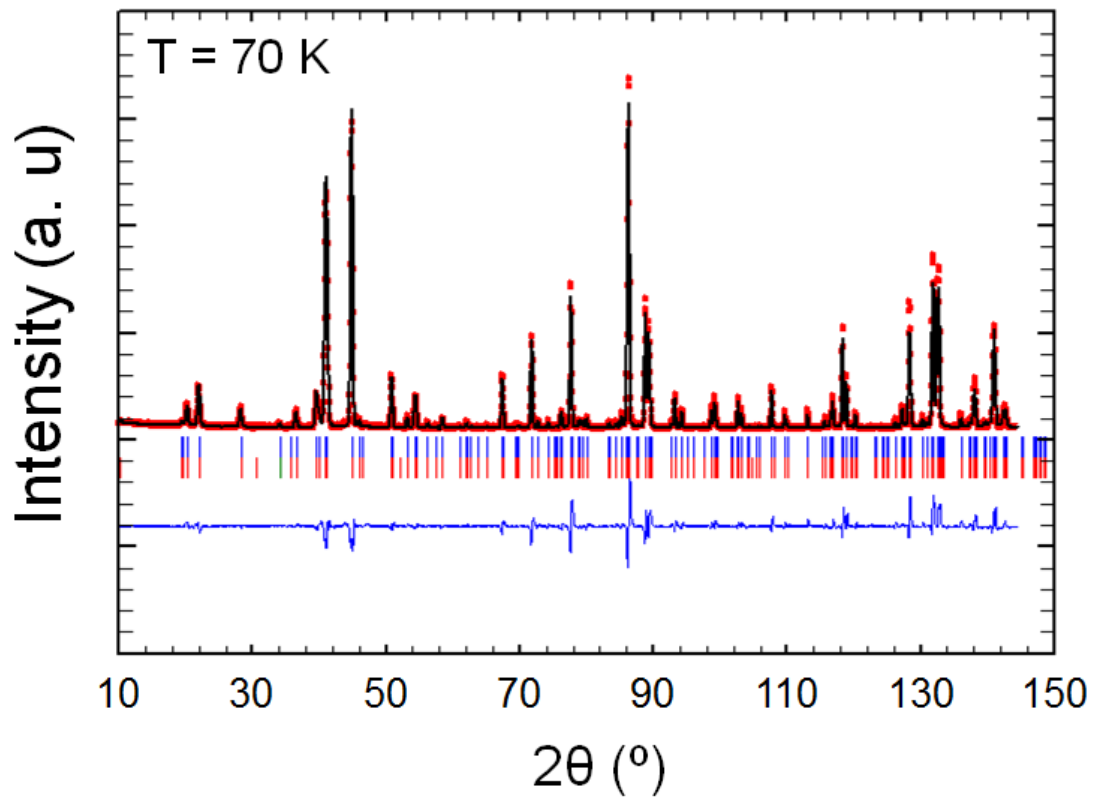


**Figure S1.** SEM images of **(a)** bulk, **(b)** micro and **(c)** nano  $4\text{H-SrMnO}_3$  samples.  $\tau$  indicates average particle size. Microcrystals morphology in the form of bipyramidal hexagonal prisms can be observed in (b).

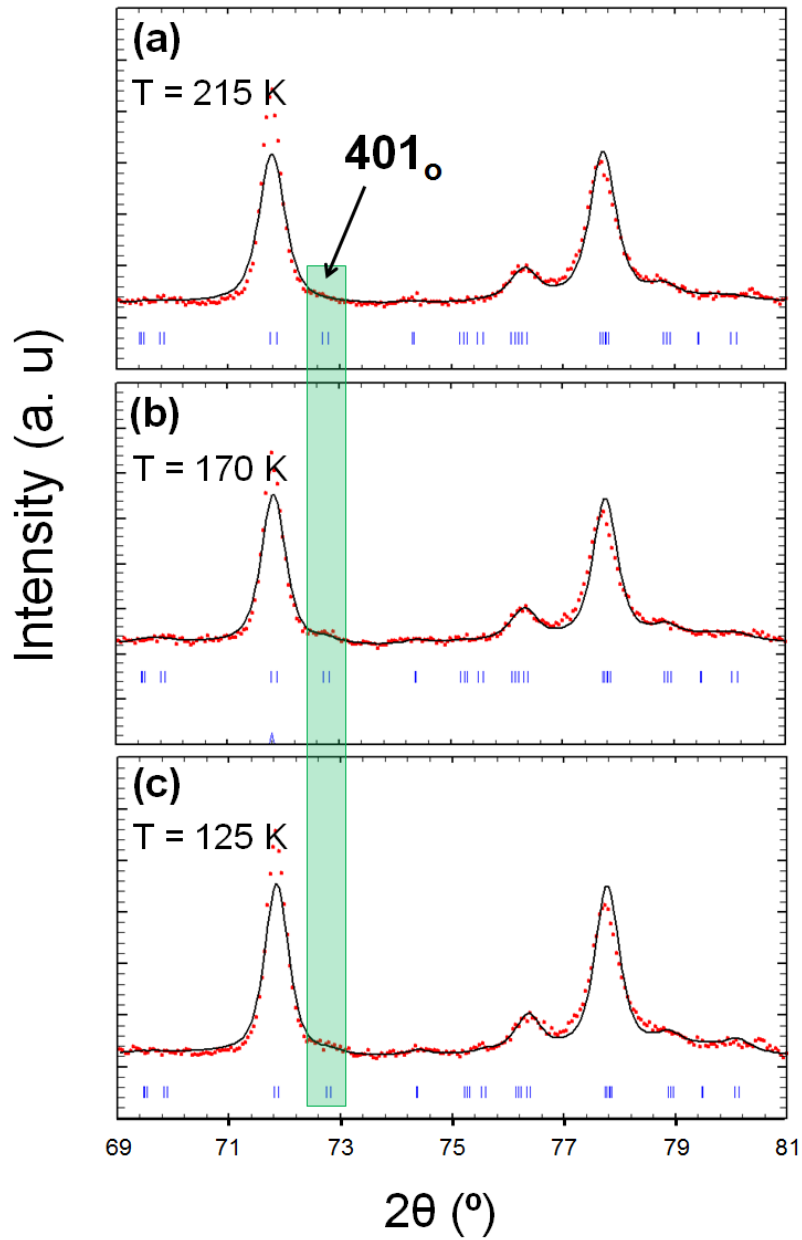
Figure S2.



**Figure S3.** TEM image of a nano-  $\text{SrMnO}_3$  particle showing domains of  $\sim 20$  and  $11$  nm produced by stacking faults.



**Figure S4.** Observed (red), calculated (black) and difference profile (blue) of NPD pattern for micro sample at 70 K. Upper (blue) and lower (red) ticks represent the contribution from the nuclear and the magnetic scattering, respectively.



**Figure S5.** Observed (red), calculated (black) and Bragg reflections (blue ticks) of NPD pattern for nano sample at **(a)** 215 K, **(b)** 170 K and **(c)** 125 K. Green square highlights the  $401_o$  peak position for each pattern.

**Table S1.** Selected O-O interatomic distances (Å) in micro  $\text{SrMnO}_3$  sample at room temperature (RT) and T = 70 K.

Distances	RT	70K
O11-O12	2.707(7)	2.717(7)
O11-O12	2.743(7)	2.719(7)
O11-O22	2.715(7)	2.706(8)
O11-O22	2.728(7)	2.728(7)
O12-O12	2.72(1)	2.72(1)
O12-O21	2.743(6)	2.736(6)
O12-O21	2.717(6)	2.718(6)
O12-O22	2.743(7)	2.735(7)
O12-O22	2.723(7)	2.730(7)
O21-O22	2.512(8)	2.51(1)
O22-O22	2.482(7)	2.485(9)

**Table S2.** Selected interatomic distances (Å) and angles (°) in micro  $\text{SrMnO}_3$  sample at T = 95, 125, 170, 250 K.

Distances	95 K	125 K	170 K	250 K
Mn-O11	1.868(4)	1.869(4)	1.869(2)	1.874(2)
Mn-O12	1.87(1)	1.87(1)	1.87(1)	1.88(1)
Mn-O12	1.87(1)	1.87(1)	1.87(1)	1.87(1)
Mn-O1x(average)	1.869	1.871	1.871	1.875
Mn-O21	1.91(1)	1.92(1)	1.910(7)	1.909(6)
Mn-O22	1.92(1)	1.92(1)	1.930(9)	1.922(9)
Mn-O22	1.90(1)	1.89(1)	1.892(9)	1.897(9)
Mn-O2x(average)	1.923	1.911	1.910	1.909
Mn-O(average)	1.891(4)	1.891(4)	1.891(4)	1.892(4)
distortion	$1.481 \times 10^{-4}$	$1.436 \times 10^{-4}$	$1.429 \times 10^{-4}$	$9.97 \times 10^{-5}$
Mn-Mn	2.509(9)	2.505(9)	2.504(5)	2.497(5)
Angles	95 K	125 K	170 K	250 K
Mn-O11-Mn	176.0(3)	176.3(3)	178.0(2)	177.3(2)
Mn-O12-Mn	173.6(9)	173.6(9)	174.7(9)	175.7(8)
Mn-O1x-Mn(average)	174.8	174.9	176.3	176.5
Mn-O21-Mn	81.9(6)	81.5(6)	81.9(4)	81.7(3)
Mn-O22-Mn	82.0(6)	82.1(6)	81.9(4)	81.7(4)
Mn-O2x-Mn(average)	81.9	81.8	81.9	81.7

### B) Conclusiones

En las muestras denominadas bulk y micro  $\text{SrMnO}_3$ , se observa un cambio de color de negro (temperatura ambiente) a violeta (temperatura del  $\text{N}_2$  líquido). Este cambio de color puede estar asociado con el grado de distorsión ortorrómbica que presenta la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$ . Efectivamente, el uso conjunto de técnicas de difracción de rayos X y neutrones indica que la muestra micro- $\text{SrMnO}_3$ , presenta simetría ortorrómbica ( $C222_1$ ) a temperatura ambiente. A temperaturas cercanas a 340 K, tiene lugar una transición de fase de simetría ortorrómbica a hexagonal. Por encima de esta temperatura, la fase corresponde al tipo ideal 4H ( $P6_3/mmc$ ). Este cambio estructural es debido al giro de las unidades  $\text{Mn}_2\text{O}_9$  unidas entre sí por compartición de vértices que deriva en ángulos Mn-O-Mn distintos de  $180^\circ$ . Al disminuir la temperatura, también disminuye el valor del ángulo Mn-(O11)/(O12)-Mn hasta alcanzar la máxima distorsión a temperatura próxima a 125 K. Los resultados de espectroscopia Raman confirman esta reducción de la simetría del sistema, como se pone de manifiesto con el no cumplimiento de las reglas de selección de la simetría hexagonal y con el desdoblamiento de algunos de los picos del espectro a  $T < 250$  K.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede descartar que el cambio de color observado, a la temperatura del  $\text{N}_2$  líquido, esté asociado con la transición de fase estructural como había sido sugerido por algunos autores. Sin embargo, sí podría estar relacionado con el máximo grado de giro de las unidades diméricas  $\text{Mn}_2\text{O}_9$ , que se refleja en la máxima variación del ángulo Mn-O-Mn a temperatura próxima a 125 K.

Por otro lado, hay que recalcar la presencia de dos anomalías en la variación de los parámetros de red con la temperatura. Éstas coinciden con los dos eventos magnéticos descritos para el 4H- $\text{SrMnO}_3$  a  $T = 340$  y  $286$  K.

En relación a la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ , en primer lugar, incluso a temperatura ambiente, el color no es negro (como en las muestras micro y bulk) sino marrón oscuro. No se observa cambio de color con la disminución de la temperatura, ni siquiera a 70 K. Desde un punto de vista estructural, la muestra nano adopta el tipo estructural ideal 4H de simetría hexagonal ( $P6_3/mmc$ ) a temperatura ambiente. La reducción de simetría hexagonal a ortorrómbica no tiene lugar hasta temperaturas cercanas a 170 K, temperatura significativamente inferior que la encontrada para la muestra de tamaño de partícula micrométrico ( $\sim 340$  K). Es más, incluso a 70 K, el grado de distorsión ortorrómbica, evaluado a partir del valor del ángulo Mn-O-Mn entre las unidades diméricas  $\text{Mn}_2\text{O}_9$ , es menor comparado con el de la muestra micro. Esta puede ser la razón por la que no se observa cambio de color para la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$  a esta temperatura, si bien es cierto que no podemos desechar la posibilidad de que esta transición tenga lugar a más baja temperatura si está acompañada de una mayor distorsión estructural. Es conocido que el tamaño de partícula afecta a la facilidad/dificultad en que una transición de fase acontece, ya que puede modificar las energías de transición<sup>8,9</sup>. De hecho, para una determinada transición que ocurra en cualquier rango de temperaturas, la temperatura de transición suele disminuir a medida que disminuye el tamaño de partícula.

---

<sup>8</sup> Caboche, G.; Chaput, F.; Boilot, J. P.; Niepce, J. C.; *Silic. Indus.* **1993**, 58(5-6), 103-107.

<sup>9</sup> Bernabén, N.; Ierliche, A.; Thierry, B.; Niepce, J. C.; Waser, R.; *Fourth Euroceramics* **1995**, 5, 203-210.



### V.4.2. Estudio preliminar de la actividad catalítica en la oxidación de CO

El crecimiento de la población mundial y el estilo de vida actual han incrementado extraordinariamente tanto la demanda energética, como de recursos de distinta naturaleza. Esto ha tenido un impacto muy negativo en el ecosistema, de manera que es necesario implementar mecanismos de recuperación y protección del medio ambiente. Aquí la catálisis juega un papel crucial. De hecho, los catalizadores sólidos se pueden usar en dispositivos avanzados tales como las pilas de combustible, conversores de energía solar o para el almacenaje de energía<sup>10,11</sup>.

Uno de los problemas más acuciantes es la contaminación derivada de la quema de combustibles fósiles en los vehículos. La combustión del diésel genera una gran cantidad de partículas sólidas en suspensión en la atmósfera. Esto supone un riesgo para la salud de la población hasta tal punto, que se está limitando el acceso de vehículos con altas emisiones de gases contaminantes a las grandes ciudades. Una alternativa a los vehículos con motor diésel son las pilas de combustible, ya que al usar hidrógeno como combustible, no se liberan sustancias nocivas a través del tubo de escape sino vapor de agua.

El reformado de hidrocarburos para la obtención de hidrógeno a gran escala, da lugar a la formación de CO como producto secundario en una concentración del 1-2 % en volumen. Esta concentración, aun siendo baja, puede provocar el envenenamiento de los electrodos de la pila de hidrógeno; por lo que es necesario eliminarlo para conseguir una combustión eficiente. Uno de los métodos más efectivos para ello es la oxidación selectiva de CO a  $\text{CO}_2$ . Ésta se puede llevar a cabo con el uso de diferentes catalizadores que, normalmente, contienen metales nobles<sup>12</sup>. Sin embargo, éstos tienen un coste elevado, por lo que actualmente se tiende a reemplazarlos por otros de distinta naturaleza. Uno de los materiales más estudiados por su relativamente sencilla preparación, flexibilidad composicional y bajo coste, son los óxidos con estructura tipo perovskita,  $\text{ABO}_3$  (A= metal de transición y alcalino-térreo y B= metal de transición)<sup>13</sup>.

Las propiedades catalíticas de estos óxidos dependen, fundamentalmente, de la naturaleza química de los átomos en las posiciones A y B de la perovskita. Los iones A son catalíticamente inactivos, sin embargo, la naturaleza química de estos elementos influye de forma crucial en la estabilidad de la fase formada. La actividad catalítica viene determinada generalmente por el catión que ocupa la posición B de la estructura.

El inicio del estudio de los procesos catalíticos en óxidos tipo perovskita se remonta a la década de los 70, en la que ya mostraban excelentes propiedades catalíticas en reacciones de oxidación, sobre todo aquellas con un catión B que pueda presentar distintos estados de oxidación.

En particular, el óxido  $\text{SrMnO}_3$  ha sido estudiado como catalizador de diferentes procesos químicos, por ejemplo en la reacción de combustión de algunos

---

<sup>10</sup> Viswanathan, B. *Catalysis. Selected Applications*; Alpha Science International Ltd.: Oxford, 2009.

<sup>11</sup> Rothenberg, G. *Catalysis. Concepts and Green Applications*; Wiley-VCH, 2008.

<sup>12</sup> Chen, L.; Chang, B.-K.; Lu, Y.; Yang, W.; Tatarchuk, B. J. *Fuel Chemistry Division Preprints* **2002**, 47(2), 609-610.

<sup>13</sup> Royer, S.; Duprez, D.; Can, F.; Courtois, X.; Batiot-Dupeyrat, C.; Laassiri, S.; Alamdari, H. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 10292-10368.

## V. El sistema SrMnO<sub>3</sub>

hidrocarburos alifáticos y aromáticos diluidos en aire<sup>14</sup>. Este óxido parece ser un prometedor catalizador para la combustión a baja temperatura (<500 °C) de hidrocarburos alifáticos, sin embargo, presenta muy baja actividad catalítica en la conversión de hidrocarburos aromáticos. Así mismo, se ha estudiado su potencial aplicación para la oxidación de compuestos orgánicos volátiles (VOCs), en particular, para la combustión del metano<sup>15</sup>.

En concreto, para la oxidación de CO a baja temperatura, las perovskitas, ABO<sub>3</sub>, más activas parecen ser aquellas en las que A = La, Sr; B = Mn, Co, Fe y/o Ni<sup>12</sup>. En la **tabla V.4.3** se recoge la superficie específica así como las temperaturas de conversión a 10, 50 y 90 % de algunos óxidos con estructura tipo perovskita.

**Tabla V.4.3.** Área superficial y temperaturas de conversión de CO (T<sub>10</sub> → 10 %; T<sub>50</sub> → 50 %; T<sub>90</sub> → 90 %) de distintas perovskitas de Mn.

PEROVSKITA	ÁREA SUPERFICIAL (m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	T <sub>10</sub> (°C)	T <sub>50</sub> (°C)	T <sub>90</sub> (°C)
La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> <sup>16</sup>	5.4	-	470	-
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> <sup>17</sup>	9.3	92	~125	~175
LaMnO <sub>3.4</sub> <sup>18</sup>	19	-	130	140

La parcial sustitución de La por Sr produce, generalmente, un aumento significativo de la actividad catalítica de éstos óxidos. Por esta razón, nos ha parecido de gran interés estudiar la actividad catalítica del óxido SrMnO<sub>3</sub> obtenido con tamaño nanométrico.

En este punto, tenemos que señalar un trabajo previo que describe la actividad catalítica del óxido SrMnO<sub>3</sub> obtenido como fase mayoritaria a partir de un método de autocombustión de nitratos metálicos<sup>19</sup>. Las partículas obtenidas, con tamaño medio de 60 nm y una superficie BET de 5 m<sup>2</sup>/g, presentan una temperatura de conversión **T<sub>50</sub>** y **T<sub>90</sub>** de 285 °C y 333 °C, respectivamente. No se estudia el comportamiento redox de la muestra ni su estabilidad química.

A continuación, presentamos el estudio preliminar de la actividad catalítica de la fase nano-SrMnO<sub>3</sub> en el proceso de oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

### C) Determinación del área superficial de la muestra

El área superficial de la muestra se ha determinado por fisisorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Estas medidas se han llevado a cabo en un analizador automático *Micromeritics* modelo ASAP 2020. El equipo consta de dos sistemas de alto vacío independientes, constituidos por una bomba de membrana y una bomba turbomolecular, respectivamente, que permiten, de manera simultánea, preparar y analizar muestras sin ningún riesgo de contaminación. Adicionalmente, el dispositivo experimental está dotado de un horno y un sistema de control de temperatura que permite realizar tratamientos térmicos a la

<sup>14</sup> Doroftei, C.; Popa, P. D.; Rezlescu, E.; Rezlescu, N. *J. Alloys Compd.* **2014**, 584, 195-198.

<sup>15</sup> Rezlescu, N.; Rezlescu, E.; Popa, P. D.; Doroftei, C. *Ignat M. Composites: Part B* **2014**, 60, 515-522.

<sup>16</sup> Bell, R. J.; Millar, G. J.; Drennan, J. *Solid State Ionics* **2000**, 131, 211-220.

<sup>17</sup> Liang, S.; Teng, F.; Bulgan, G.; Zhu, Y. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111(45), 16742-16749.

<sup>18</sup> Esmaeilnejad-Ahranjani, P.; Khodadadi, A.; Ziaei-Azad, H.; Mortazavi, Y. *Chem. Eng. J.* **2001**, 169, 282-289.

<sup>19</sup> Ghiasi, M.; Malekzadeh, A. *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, **2014**, 27 (4), 635-641.

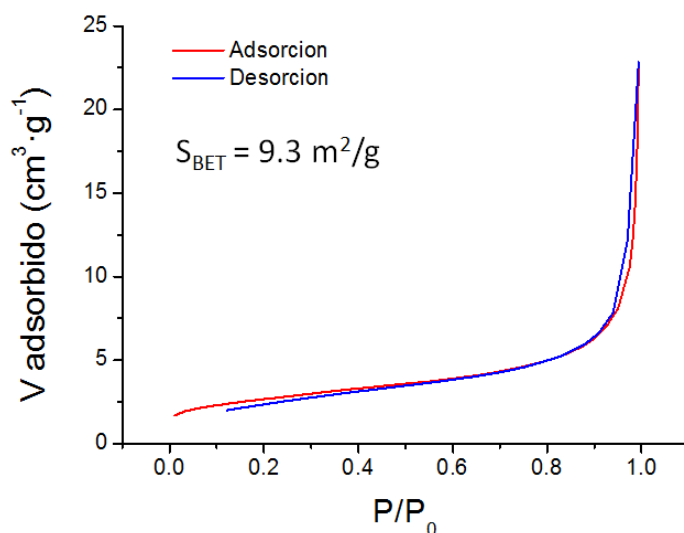
muestra en flujo de gases o en condición de alto vacío en el intervalo de temperaturas de 50-1100 °C.

Las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  (a 77 K), se registran variando la presión relativa ( $P/P_0$ ) del gas a una temperatura constante y registrando el volumen de gas adsorbido en la superficie del sólido.

La cantidad de muestra utilizada ha sido 0.15 g, que, antes de iniciar el análisis, se precalienta a 200 °C durante dos horas en vacío. Se registraron aproximadamente 30 puntos de equilibrio en el intervalo de 10-760 Torr (adsorción) y 25 puntos en el intervalo 760-100 Torr (desorción).

La isoterma de absorción de  $\text{N}_2$  a 77 K de la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$  (**figura V.4.2**) es de tipo V según la clasificación de Thommes *et al.*<sup>20</sup> lo que indica que a bajas presiones relativas, la interacción adsorbente-adsorbato es relativamente débil; mientras que a altas presiones, se da un agrupamiento de las moléculas adsorbidas hasta que se llena el poro.

Para la determinación de la superficie específica se aplicó el método Brunauer–Emmett–Teller (BET)<sup>21</sup>, resultando de 9.3 m<sup>2</sup>/g.



**Figura V.4.2.** Isotherma de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K para la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ .

#### D) Determinación de las condiciones de pretratamiento del catalizador

Como paso previo al estudio de la actividad catalítica es necesario determinar la temperatura más adecuada para limpiar la superficie de la muestra (expuesta al aire) de impurezas retenidas ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ ). Para ello, se realiza un estudio de oxidación térmica programada (OTP) analizando los productos obtenidos en la oxidación con un espectrómetro de masas (marca Pfeiffer, modelo QME-200 D- 35614).

Se calientan 50 mg de muestra a 10 °C/min hasta 950 °C durante una hora en una corriente de  $\text{O}_2$  (5 %)/He y, a continuación, se enfría en la misma atmósfera. La **figura**

<sup>20</sup> Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**. DOI 10.1515/pac-2014-1117.

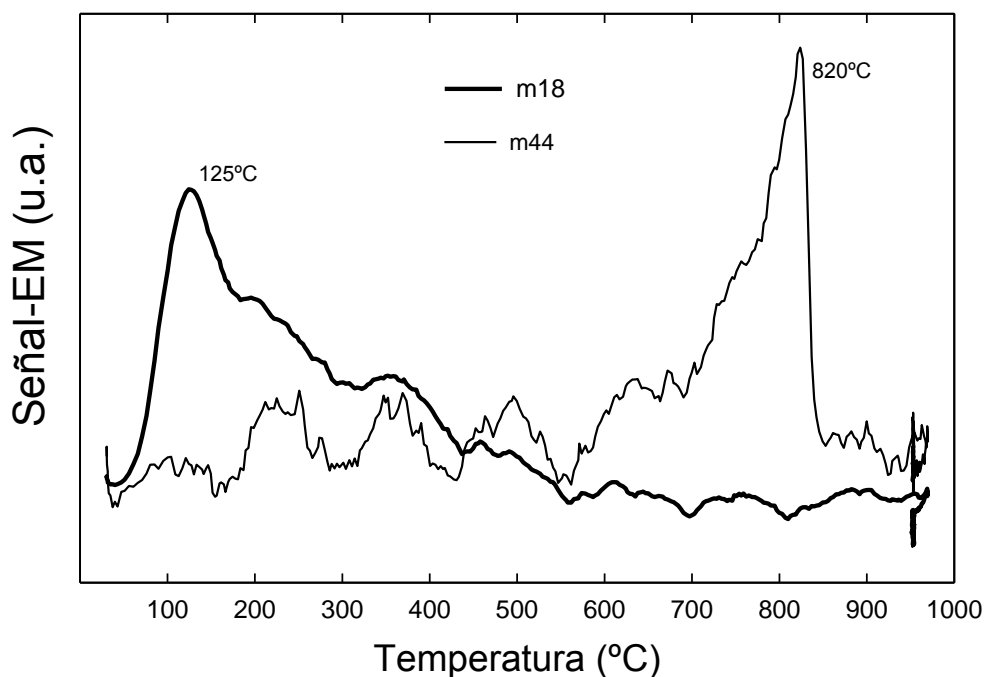
<sup>21</sup> Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. J. *Am. Chem. Soc.* **1938**, 60 (2), 309–319.

**V.4.3** muestra la variación de  $\text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{CO}_2$  determinada a partir de los cambios en la relación masa/carga (m/c) detectados durante el experimento OTP.

Se observa la salida de  $\text{H}_2\text{O}$  (m/c = 18) de la muestra hasta una temperatura de 400 °C, mientras que el  $\text{CO}_2$  (m/c = 44) lo hace en el rango de temperaturas de 550-820 °C. Esta salida de  $\text{CO}_2$  a relativa alta temperatura puede ser debido a la descomposición de especies carbonatadas ocluidas en la masa (productos de reacción sin descomponer o procesos de carbonatación posterior).

A partir de este análisis podemos determinar las condiciones experimentales adecuadas para limpiar la superficie de la muestra: tratamiento a 300 °C en atmósfera de  $\text{O}_2$  (5 %)/He durante 1 h, seguido de enfriamiento lento hasta 125 °C y, desde esta temperatura hasta temperatura ambiente, se realiza un enfriamiento rápido en atmósfera inerte para evacuar el  $\text{O}_2$  que pudiera quedar débilmente retenido en la muestra.

Por otro lado, a partir de estos resultados, podemos determinar que el test de oxidación de CO debe realizarse desde temperatura ambiente hasta 550 °C ya que a partir de esta temperatura, el  $\text{CO}_2$  producido por la descomposición de los carbonatos puede interferir con el  $\text{CO}_2$  que resulta del proceso catalítico (oxidación del CO).



**Figura V.4.3.** Estudio de la oxidación térmica programada (OTP) en un flujo de  $\text{O}_2$  (5 %) /He de la muestra nano-  $\text{SrMnO}_3$ . La línea de trazo grueso corresponde a la salida de  $\text{H}_2\text{O}$  (m/c = 18) y la de trazo fino a la salida de  $\text{CO}_2$  (m/c = 44).

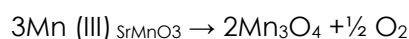
### E) Estudio del comportamiento REDOX de la muestra

Para entender los procesos de intercambio de oxígeno que se producen bajo condiciones reductoras en la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ , se han realizado tratamientos térmicos programados en las siguientes atmósferas:  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2$ -RTP) y CO (CO-RTP).

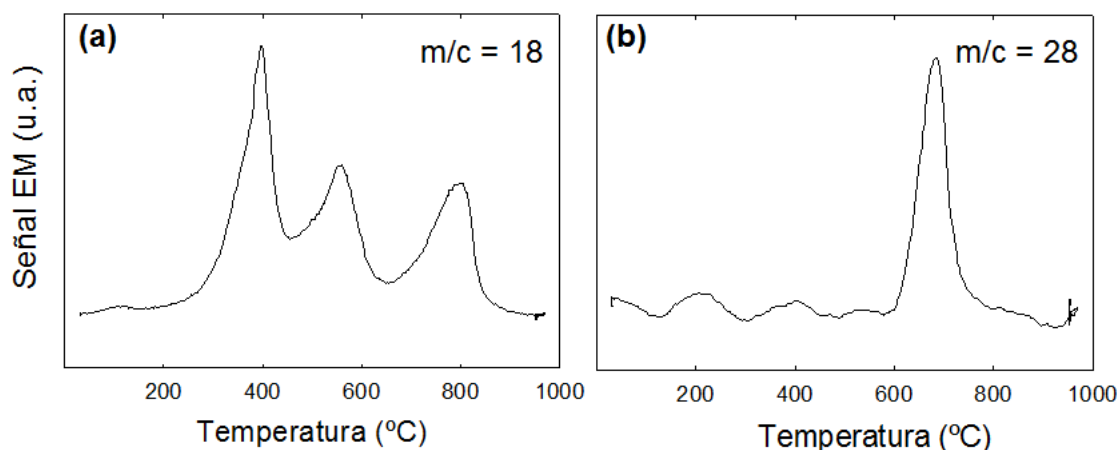
**H<sub>2</sub>-RTP**

Los experimentos de reducción térmica programada en atmósfera de 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  se han llevado a cabo utilizando de nuevo un espectrómetro de masas como sistema analítico. En la figura **V.4.4** se muestra la evolución de las señales  $m/c$  más relevantes (18 y 28) detectadas. En el perfil de salida de agua ( $m/c = 18$ ) se observan tres señales (**figura V.4.4a**). Cada una de ellas hace referencia a una pérdida de oxígeno de la muestra que, al recombinarse con el gas de arrastre ( $\text{H}_2$ ), da lugar a moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . El proceso de reducción se da en tres etapas:

- El primero de ellos (centrado a  $\sim 395^\circ\text{C}$ ) es la suma de dos procesos de reducción muy próximos en temperatura<sup>22,23</sup>.



- El segundo de los picos, de menor intensidad y a más alta temperatura ( $555^\circ\text{C}$ ), se puede atribuir a la reducción de  $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow 3\text{MnO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ .
- La tercera señal de salida de agua (máximo centrado en  $800^\circ\text{C}$ ) se debe a la reacción de los carbonatos ocluidos en la muestra con el hidrógeno, como se puede observar en la **figura V.4.5**. Además, en la evolución de la señal de CO ( $m/c = 28$ ) con la temperatura (**figura V.4.4b**), se observa un máximo a una temperatura próxima a  $685^\circ\text{C}$  como resultado de la reducción de estos carbonatos.



**Figura V.4.4.** Estudio de la reducción térmica programada (RTP) en flujo  $\text{H}_2$  (5 %)/Ar de la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ . Se muestra la evolución de la señal  $m/c = 18$  **(a)** y  $m/c = 28$  **(b)** frente a la temperatura.

**CO-RTP**

En la **figura V.4.5** se muestra la velocidad de salida de  $\text{CO}_2$  ( $m/c = 32$ ) frente a la temperatura, obtenida a partir de experimentos de RTP realizados bajo un flujo de  $\text{CO}$  (5 %)/He. Se observan dos señales; el primer máximo es muy ancho indicando que

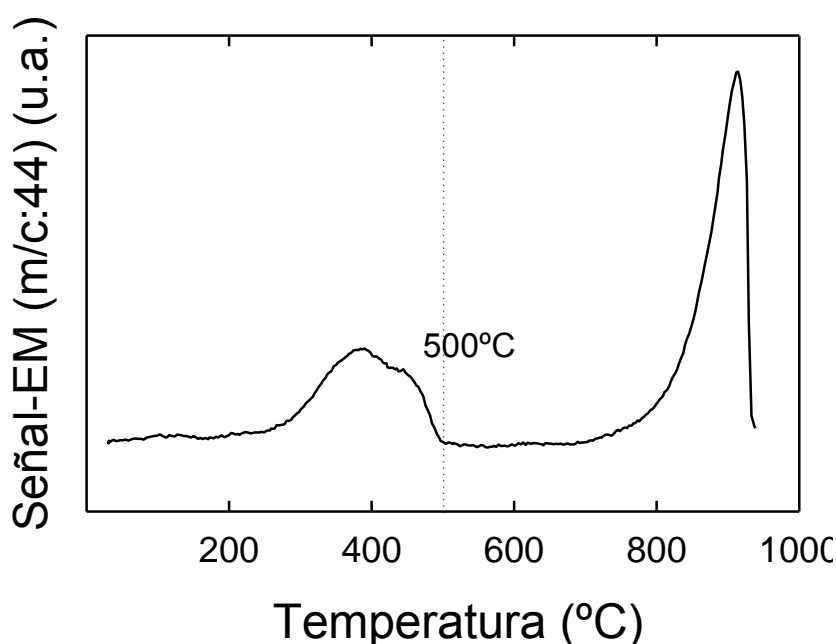
<sup>22</sup> Ettireddy, P. R.; Ettireddy, N.; Mamedov, S.; Boolchand, P.; Smirniotis, P. G. *Appl. Catal. B* **2007**, 76, 123-134.

<sup>23</sup> Zou, Z.-Q.; Meng, M.; Zha, Y.-Q. *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 468-477.

la evolución de  $\text{CO}_2$  empieza en torno a 225-250 °C hasta 500 °C. Este  $\text{CO}_2$  procede de la interacción del CO con el oxígeno procedente de la muestra.

A más alta temperatura aparece el segundo máximo, centrado a 910°C, que se debe probablemente, a la reducción de los carbonatos ocluidos en el sólido, en buen acuerdo con los resultados previamente obtenidos.

A la vista de estos resultados podemos decir que, en el intervalo de temperatura de 250-500 °C, el oxígeno de la red del  $\text{SrMnO}_3$  es capaz de oxidar al CO para producir  $\text{CO}_2$ .



**Figura V.4.5** Estudio de la reducción térmica programada (RTP) en flujo  $\text{CO}(5\%) / \text{Ar}$  de la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ .

### F) Estudio de la actividad catalítica: oxidación de CO

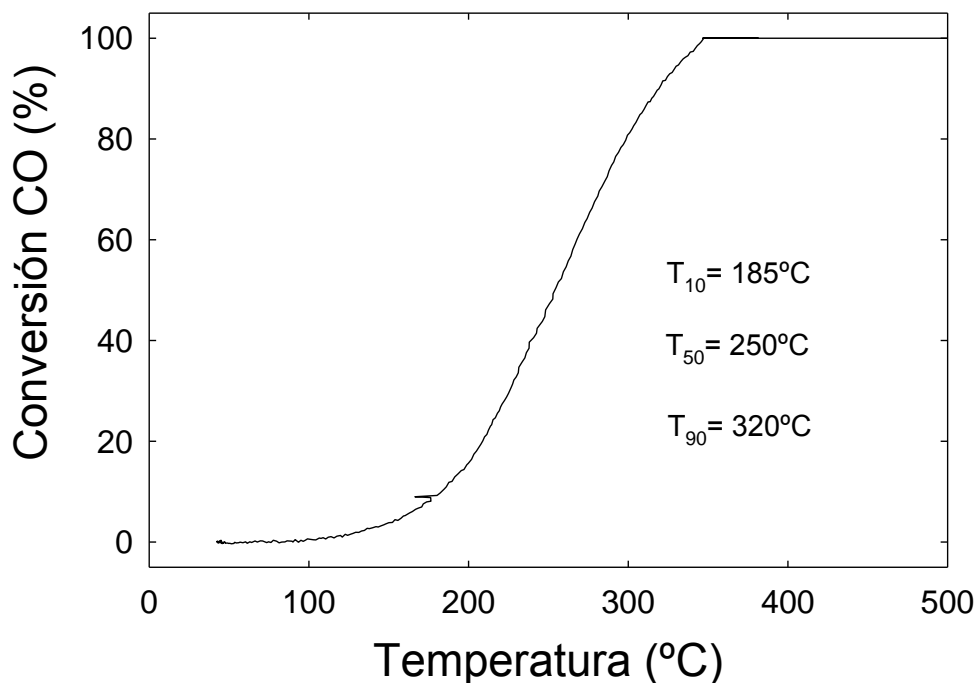
La oxidación de CO se realiza en un reactor de cuarzo con forma de U. Se ha utilizado 25 mg de la muestra (previamente tratada para limpiar su superficie) mezclada con 50 mg de SiC con el fin de evitar la formación de puntos calientes durante la reacción. A través de la muestra se hace circular un flujo de 100  $\text{cm}^3/\text{min}$  de un gas de composición: 1 % en CO, 0.6 % en  $\text{O}_2$ , 98.4 % He. A la salida del reactor se analizan todas las especies contenidas en la corriente gaseosa mediante un espectrómetro de masas. El espectrómetro está conectado a un capilar de cuarzo termostatzado cuya terminación se sitúa a escasos centímetros de la salida del reactor. La muestra se calienta desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una velocidad de 10 °C/min y se registra la curva de conversión-temperatura (*light-off*) para la relación m/c = 44, característica de la formación de  $\text{CO}_2$ .

La **figura V.4.6** muestra la curva de conversión de CO en función de la temperatura. Se han señalado las temperaturas de *light-off* (temperatura a la que se alcanza el 50 % de conversión de la reacción,  $T_{50}$ ), así como las temperaturas a las que se alcanza el 10 y el 90 % de conversión ( $T_{10}$ , y  $T_{90}$ , respectivamente). Se observa que, a una temperatura

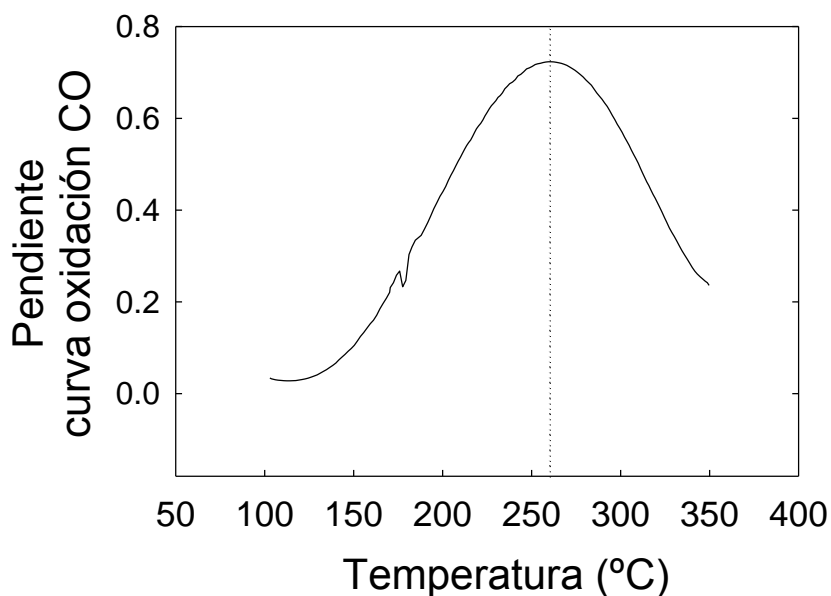


de 250 °C, se produce el 50 % de conversión de  $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  y a 320 °C ya se ha convertido el 90 %.

A partir de la representación de la pendiente de la curva de *light-off* correspondiente a la oxidación de CO en función de la temperatura (**figura V.4.7**), podemos obtener información sobre la temperatura a la que se produce el máximo de conversión de CO, que en nuestro caso se da a 255 °C.



**Figura V.4.6.** Curva de *light-off* correspondiente a la oxidación de CO para la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ .



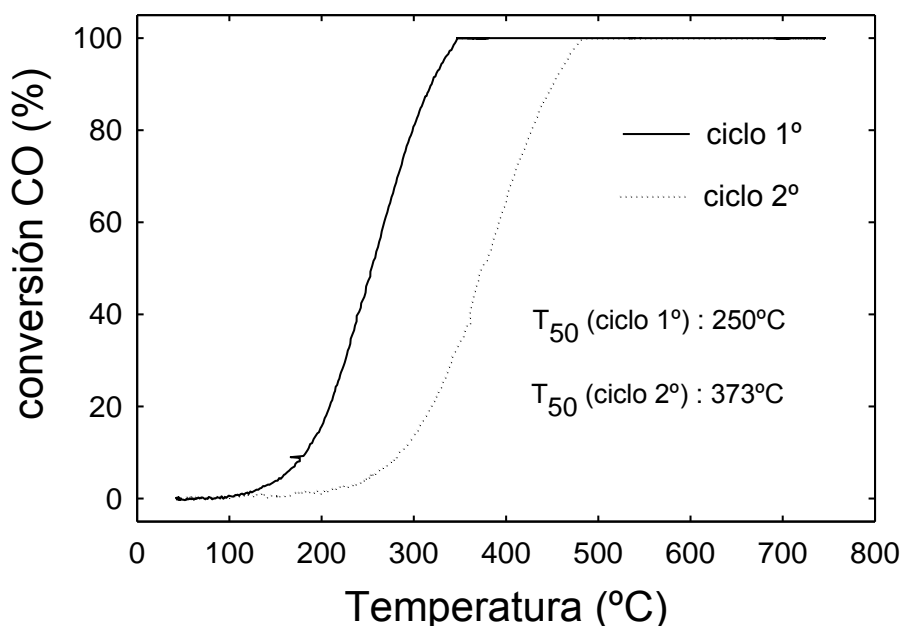
**Figura V.4.7.** Representación de la pendiente de la curva de *light-off* correspondiente a la oxidación de CO en función de la temperatura para la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ .

Llegados a este punto, es necesario recordar que en los experimentos de RTP llevados a cabo en atmósfera de CO, el óxido  $\text{SrMnO}_3$  es capaz de oxidar el CO a  $\text{CO}_2$  a baja temperatura (en un intervalo de 225-500 °C). Este oxígeno se libera como consecuencia de la reducción del Mn(IV), de la muestra de partida, a Mn(III) y es el responsable de la oxidación del CO. La temperatura a la que comienza la salida de oxígeno de la perovskita (~ 225 °C) coincide con la temperatura a la que se produce la mayor velocidad de conversión para la oxidación catalítica del CO (255 °C, **figura V.4.7**).

Sin duda, uno de los parámetros a tener en cuenta a la hora de utilizar un material como catalizador, es su estabilidad en el medio de reacción. Por ello, hemos realizado un segundo ciclo catalítico para la conversión de CO sobre la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ .

Después de realizar la primera medida de actividad catalítica (1<sup>er</sup> ciclo), se mantiene la muestra a 700 °C durante una hora en la mezcla de CO y  $\text{O}_2$ , se enfría en la misma mezcla y, a continuación, se realiza una nueva medida de actividad catalítica (2<sup>o</sup> ciclo).

En la **figura V.4.8** se muestra el porcentaje de conversión de CO y la  $T_{50}$  de los dos primeros ciclos catalíticos. Se observa cómo después de un primer ciclo, la muestra empeora notablemente, pasando la  $T_{50}$  de 250 °C para el primer ciclo, a 373 °C en este último.



**Figura V.4.8.** Curva de *light-off* correspondiente a la oxidación de CO, donde se muestran el primer (línea continua) y el segundo ciclo catalítico (línea punteada) de la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$ .

Desde el punto de vista mecanístico, la oxidación de CO por la perovskita parece tener lugar mediante lo que se denomina catálisis suprafacial (al menos para temperaturas inferiores a 673 K)<sup>24</sup>. En este proceso, el papel de la capa superficial más

<sup>24</sup> Peña, M. A.; Fierro, J. L. *Chem. Rev.* **2001**, 101(7) 1981-2017.

externa es proporcionar orbitales atómicos de simetría adecuada para que tenga lugar la absorción y las reacciones intermoleculares de los reactivos involucrados. A una temperatura más elevada, este mecanismo puede cambiar a interfacial. En este caso, se produce un ciclo redox que involucra al oxígeno de la red de la perovskita. La presencia de vacantes aniónicas y la alta movilidad del oxígeno son factores que favorecen este mecanismo.

Considerando que en la muestra nano- $\text{SrMnO}_3$  la temperatura de máxima conversión de CO es próxima a 250 °C, podría interpretarse que el mecanismo más probable de oxidación de CO fuera el suprafacial. Sin embargo, diferentes autores<sup>25,26</sup> indican que el mecanismo intrafacial puede tener lugar, incluso, a bajas temperaturas. El estudio que hemos llevado a cabo de la actividad catalítica de esta fase,  $\text{SrMnO}_3$ , no nos permite apoyar ninguno de los mecanismos mencionados.

En cualquier caso, los resultados obtenidos son muy prometedores en cuanto que mejoran los parámetros de conversión de otras perovskitas análogas mencionadas en la introducción. Con una  $T_{50}$  de 250 °C y una superficie específica de 9.3 m<sup>2</sup>/g, la muestra estudiada mejora, en todos los aspectos, la actividad catalítica para la oxidación de CO de la muestra preparada por Ghiasi *et al.*<sup>17</sup> ( $T_{50}$  = 285 °C).

Finalmente, hay que destacar que, a pesar de que ha sido ampliamente admitido que el comportamiento catalítico en las perovskitas está estrechamente relacionado con los defectos presentes en su estructura (estados electrónicos de sus componentes, vacantes o intersticiales de oxígeno, cristalinidad de la superficie, etc.), no se ha llevado a cabo, hasta el momento, ningún estudio detallado que ponga de manifiesto la naturaleza de estos defectos a nivel atómico.

En el futuro será necesario profundizar en el estudio de las propiedades catalíticas de estas nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  para poder, entre otros aspectos, mejorar la estabilidad de las mismas con los consecutivos ciclos catalíticos, realizar medidas para poder conocer la energía de activación del sistema y estudiar otras reacciones catalíticas de interés, como pudiera ser la combustión de distintos hidrocarburos o procesos fotocatalíticos.

---

<sup>25</sup> Yamazoe, M.; Teraoka, Y. *Catal. Today* **1990**, 8(2), 175-199.

<sup>26</sup> Yang, W.; Zhang, R.; Chen, B.; Bion, N.; Duprez, D.; Royer S. J. *Catal.* **2012**, 295, 45-58.



### V.5. Rutas alternativas de síntesis para la obtención de la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$

En los apartados anteriores hemos descrito los resultados obtenidos en la preparación del óxido 4H- $\text{SrMnO}_3$  por el método hidrotermal y a partir de la descomposición de un precursor metal-orgánico. A lo largo de este trabajo hemos utilizado otros métodos de síntesis siempre con el objetivo final de obtener nanopartículas. En este apartado presentamos los resultados más destacados que se han obtenido utilizando otros métodos de química suave como la molienda mecánica, así como diferentes rutas sintéticas en fase líquida a moderada o baja temperatura, como el intercambio iónico, pirólisis de un aerosol, sales fundidas, etc. Por ninguno de estos métodos hemos podido obtener la fase  $\text{SrMnO}_3$  pura en forma de nanopartículas dispersas; sin embargo, este trabajo ha sido de gran utilidad ya que nos ha permitido obtener, por primera vez, nanopartículas del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  por el método de sales fundidas. La síntesis, caracterización estructural y morfológica y el estudio de algunas de las propiedades físicas de este óxido se recoge en el capítulo VI de esta memoria.



### V.5.1. Molienda mecánica

La molienda mecánica es un proceso que se realiza en un molino de bolas de alta energía. Las bolas pueden ser de distintos materiales (acero, SiC, o ágata,) y distinto diámetro. El proceso se basa en optimizar la relación entre tiempo y potencia de molienda y la disminución del tamaño de partícula. Durante este proceso se genera gran cantidad de calor (debido a los continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas del sólido con las bolas del molino) que puede producir cambios estructurales y/o reacciones químicas a temperatura ambiente. De esta manera se han preparado nanopartículas de  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ <sup>1</sup> y  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ <sup>2</sup> entre otros.

Las variables que influyen en el proceso de molienda mecánica de alta energía son las siguientes:

- **Tipo de bolas.** El tamaño de las bolas utilizadas debe ser el adecuado para el molino empleado ya que la energía cinética que se crea depende de la masa y velocidad programada.
- **Relación nº bolas/carga.** Es uno de los parámetros más importantes a optimizar. Suele variar entre relaciones 10:1-20:1 dependiendo del tipo de molino utilizado.
- Frecuencia e intensidad de molienda.
- Atmósfera de trabajo.
- Tipo de molino y material(es) de partida.

Con objeto de obtener nanopartículas del óxido  $\text{SrMnO}_3$ , llevamos a cabo dos estrategias de síntesis:

- A) partir de una mezcla de los reactivos y, por reacción mecano-química, obtener la fase deseada directamente del proceso de molienda. También se puede considerar esta mezcla molida de reactivos como un precursor homogéneo con tamaño de partícula reducido que nos permita suavizar las condiciones de un posterior tratamiento térmico e impedir así el crecimiento de las partículas.
- B) partir de la fase deseada ya formada para, mediante molienda mecánica, intentar reducir su tamaño de partícula.

En todos los casos se ha utilizado un molino planetario de bolas *Retsch* PM 100 en un mortero de ágata con bolas de 10 mm de diámetro del mismo material. Para establecer las condiciones experimentales de partida, se han tenido en cuenta los parámetros de la ref. 2; con una relación  $m_{\text{bolas}}/m_{\text{muestra}}$  de 10:1. Sin embargo, debido a las restricciones propias del equipo, el nº máximo de revoluciones por minuto (rpm) es de 500.

#### A) Molienda directa de reactivos

Se introducen en el mortero las cantidades estequiométricas de  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9+ %) y  $\text{MnO}_2$  (Aldrich,  $\geq 99$  %). Las condiciones del tratamiento son: 500 rpm, inversión de giro cada 15 min y pausa de 5 min antes de la inversión durante periodos

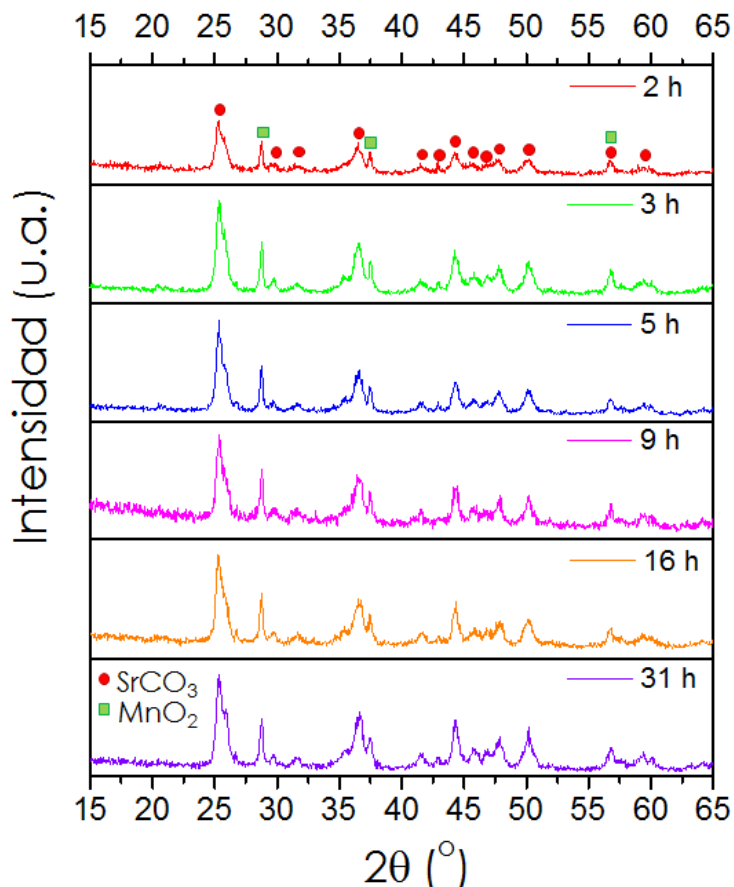
---

<sup>1</sup> Panagiotopoulou, I.; Moutisb, N.; Ziesec, M.; Bollero, A. J. *Magn. Magn. Mater.* **2006**, 299, 94-104.

<sup>2</sup> Chen, S.S.; Yang, C.P.; Zhou, Z.H.; Guo, D.H.; Wang, H.; Rao, G.H. *J. Alloys Compd.* **2008**, 463, 271-274.



de 1-2 h. Se repite el tratamiento a diferentes intervalos de tiempo hasta una duración final de molienda de 31 h.

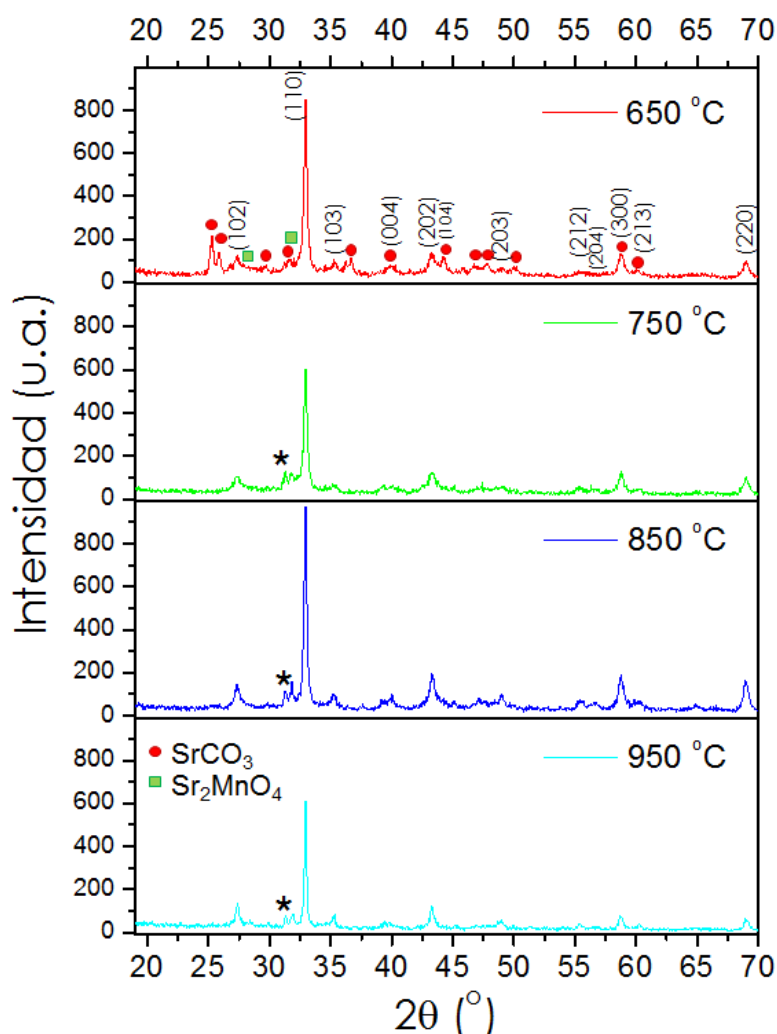


**Figura V.5.1.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos a distintos tiempos de molienda (de 2 a 31 h). Los círculos rojos marcan los máximos correspondientes al  $\text{SrCO}_3$ ; los cuadrados verdes marcan los máximos correspondientes al  $\text{MnO}_2$ .

En la **Figura V.5.1** se muestran los diagramas de difracción de rayos X obtenidos para distintos tiempos de molienda de la mezcla de reacción (2 - 31 h). Se puede observar que, independientemente del tiempo de molienda, sólo son apreciables los máximos de difracción correspondientes al  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnO}_2$ ; por tanto, este experimento pone de manifiesto que, incluso tras 31 h de molienda, a 500 rpm, no se alcanza suficiente energía para que se produzca la reacción. Teniendo en cuenta este resultado, la mezcla de reactivos del experimento anterior ( $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnO}_2$ ; 31 h de molienda a 500 rpm) se ha sometido a un tratamiento térmico posterior a diferentes temperaturas de síntesis (650, 750, 850 y 950 °C).

En todos los diagramas de difracción de las muestras sometidas a tratamiento térmico a distintas temperaturas (**figura V.5.2**), se observa la presencia de una fase tipo  $4\text{H-SrMnO}_3$ . A 650 °C se observa también la presencia  $\text{SrCO}_3$  y, además, máximos de difracción de muy baja intensidad que podrían corresponder a la fase  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ . Al aumentar la temperatura de tratamiento, disminuye la proporción de  $\text{SrCO}_3$  aumentando la de la fase  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ . Además, se observa un máximo a  $2\theta = 31.3^\circ$  (marcado con un asterisco en la **figura V.5.2**), que no se ha podido asignar a ninguna fase de Sr y/o Mn. No se han realizado experimentos a temperatura superior puesto que se favorecería tanto el crecimiento como la sinterización de las partículas formadas y, por lo tanto, se impediría la obtención de nanopartículas. Así pues,

mediante este método ni se reduce la temperatura de síntesis, ni se ha podido preparar  $\text{SrMnO}_3$  monofásico.



**Figura V.5.2.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos a distintas temperaturas (650, 750, 850 y 950 °C) para una mezcla de  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnO}_2$  molidos previamente durante 31 h. Se ha indexado la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$ . Los círculos rojos marcan los máximos correspondientes al  $\text{SrCO}_3$ ; los cuadrados verdes marcan los máximos correspondientes al  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ ; los rombos azules marcan los máximos correspondientes a  $\text{Sr}_2(\text{MnO}_4)\text{OH}$ ; el asterisco señala un máximo sin identificar.

## B) Molienda de la fase formada

En este caso, el material de partida es la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$  preparada previamente mediante dos métodos distintos de síntesis: método cerámico y coprecipitación de sales metálicas.

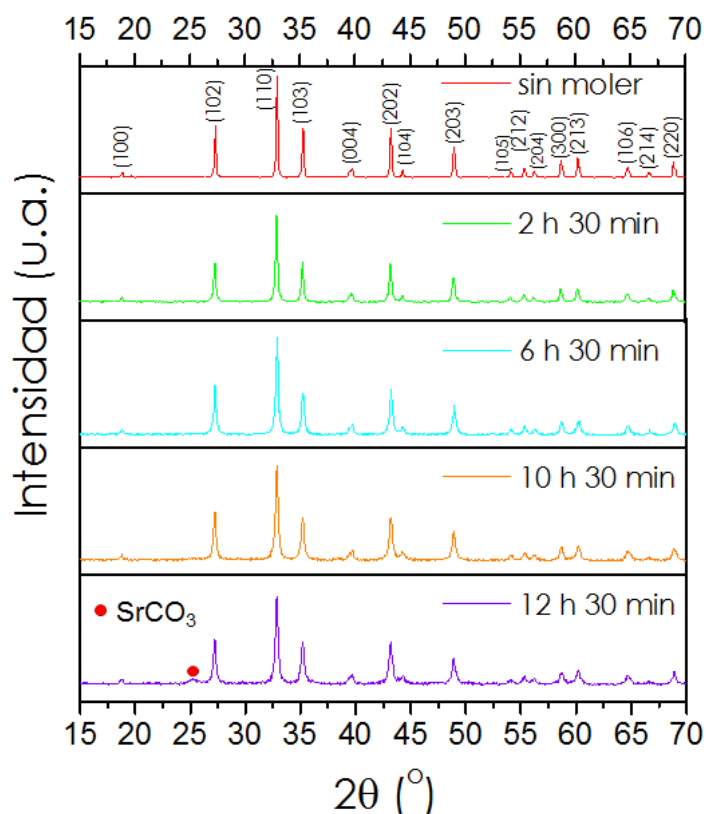
### B.i) Método cerámico

La síntesis se realiza a partir de  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9+ %) y  $\text{MnO}_2$  (Aldrich,  $\geq 99$  %) a 1200 °C, durante 10 días. El  $\text{SrMnO}_3$  obtenido se somete a tratamiento de molienda

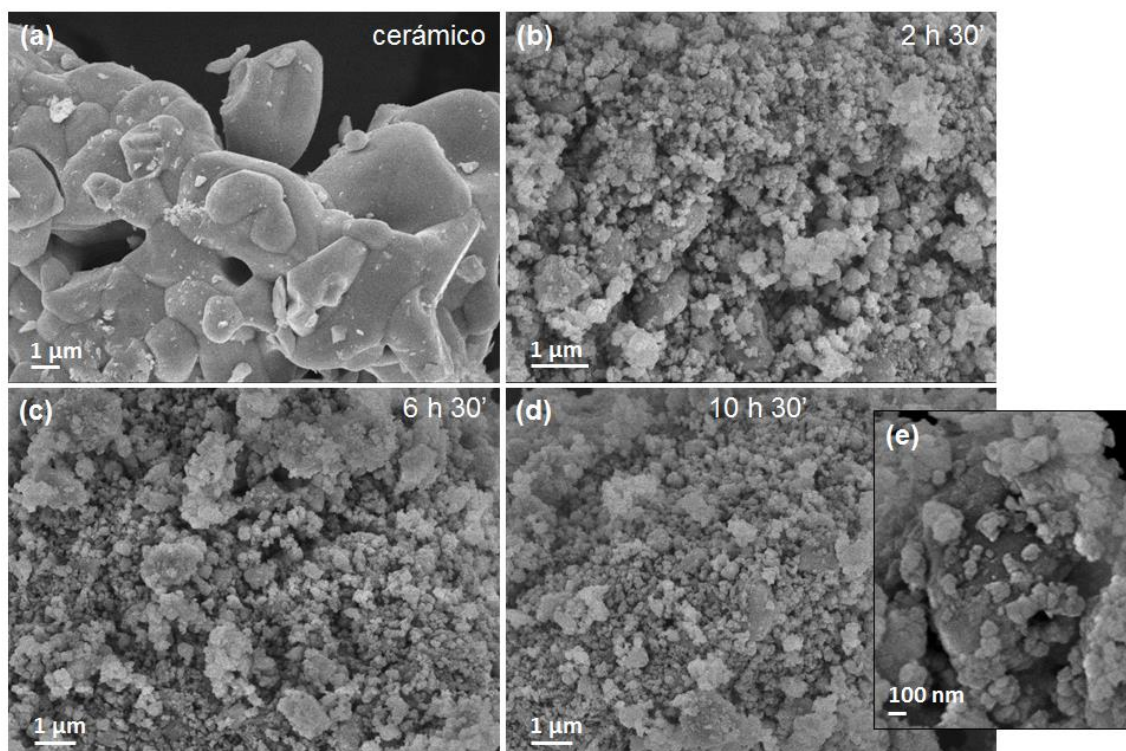
mecánica variando las revoluciones por minuto (500 y 350 rpm) y el tiempo de molienda (0-12.5 h). En cada experimento se mantienen las siguientes condiciones de trabajo: mortero de ágata con 10 bolas de ágata de 10 mm de diámetro y relación  $m_{\text{bolas}}/m_{\text{muestra}}$  10/1.

### B.i.a) Molienda mecánica a 500 revoluciones por minuto

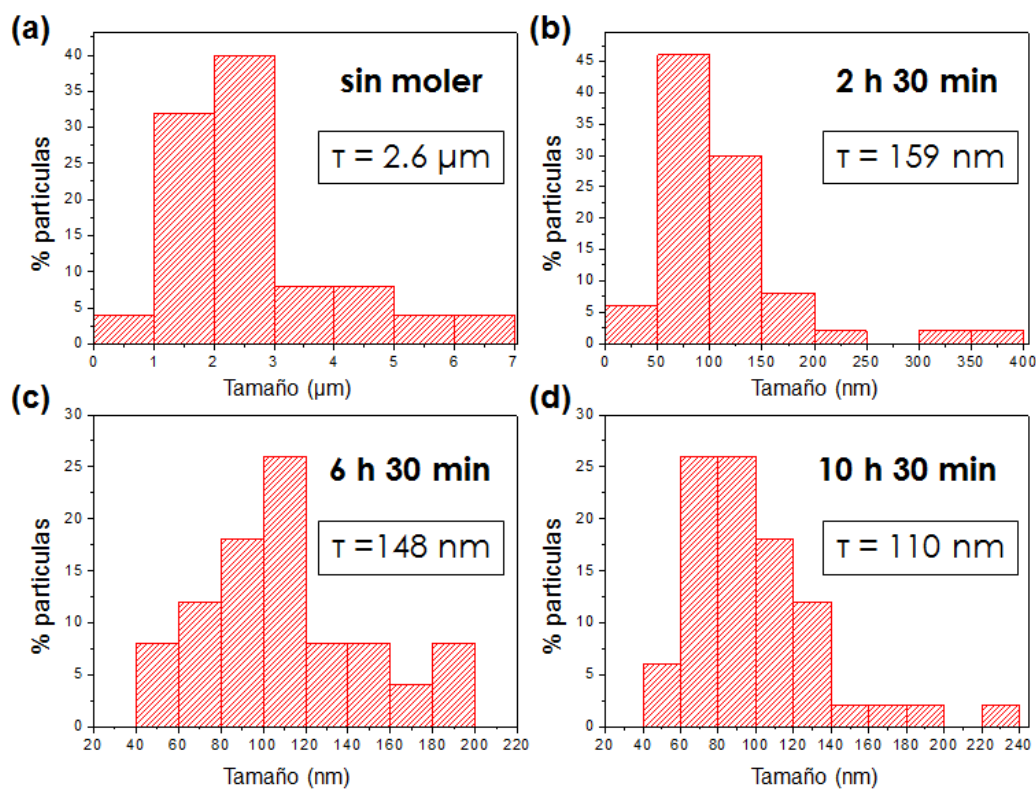
Como se observa en la **figura V.5.3**, la fase 4H permanece estable hasta un tiempo de molienda de 10 h 30 min. Para tiempos mayores, el Sr comienza a segregarse de la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$  en forma de  $\text{SrCO}_3$ ; con 12 h 30 min de tratamiento, ya se observa la presencia de  $\text{SrCO}_3$  en el correspondiente diagrama de difracción de rayos X. La morfología de las partículas obtenidas se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM). En la **figuras V.5.4 y V.5.5** se muestran las micrografías correspondientes a la muestra sin moler (a), así como para moliendas de 2 h 30 min (b), 6 h 30 min (c) y 10 h 30 min (d) y sus respectivas distribuciones de tamaño de partícula.



**Figura V.5.3.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos a distintos tiempos de molienda (0 – 12.5 h) a 500 rpm del óxido 4H- $\text{SrMnO}_3$  preparado por método cerámico. Se ha indexado la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$ . El círculo rojo marca el máximo más intenso correspondiente al  $\text{SrCO}_3$ .



**Figura V.5.4.** Micrográficas de barrido de las muestras: **(a)** 4H- $\text{SrMnO}_3$  preparado por el método cerámico y las correspondientes obtenidas después de la molienda a 500 rpm durante **(b)** 2 h 30 min, **(c)** 6 h 30 min y **(d)** 10 h 30 min. **(e)** Ampliación de la muestra correspondiente a 10 h 30 min de molienda.

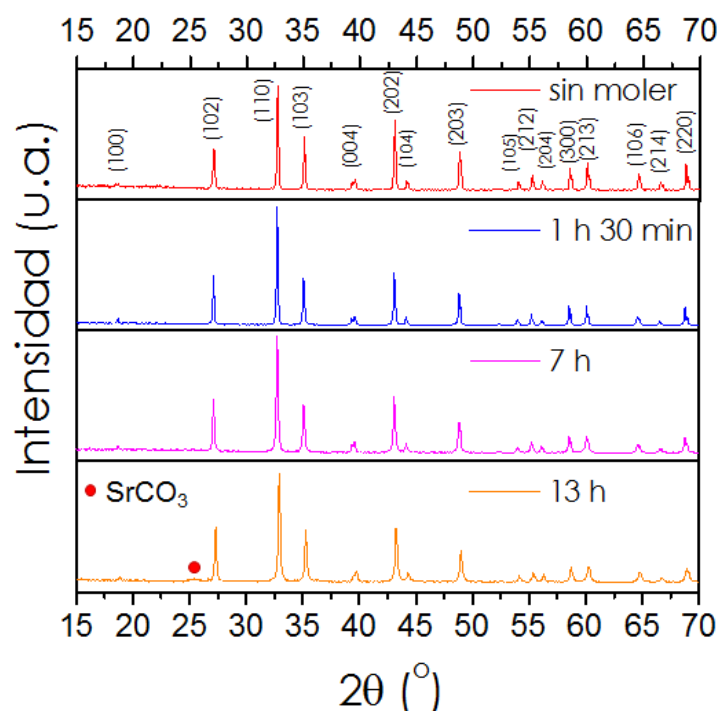


**Figura V.5.5.** Distribución del tamaño de partícula para **(a)**  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparado por el método cerámico y para la molienda a 500 rpm de la misma durante **(b)** 2 h 30 min, **(c)** 6 h 30 min y **(d)** 10 h 30 min.  $\bar{r}$  indica el tamaño de partícula medio para cada una de las muestras.

Se observa una drástica disminución del tamaño de partícula después de un tiempo de molienda de 2 h 30 min, pasando de un tamaño medio de  $2.6\ \mu\text{m}$  para la muestra de partida a  $\sim 160\ \text{nm}$ . Tras 2 h 30 min de molienda, sólo el 4 % de las partículas tienen un tamaño por encima de la micra. A medida que aumenta el tiempo de molienda, no parece observarse una disminución del tamaño de partícula sino una mayor proporción de partículas con menor tamaño. De hecho, después de moler durante 6 h 30 min, el 92 % de las partículas se encuentran en el rango de 40 – 200 nm. Para 10 h 30 min de molienda todas las partículas tienen un tamaño inferior a 500 nm y sólo el 6 % está por encima de los 200 nm. Un aumento del tiempo de molienda no modifica sustancialmente el tamaño ni la distribución del tamaño de partícula.

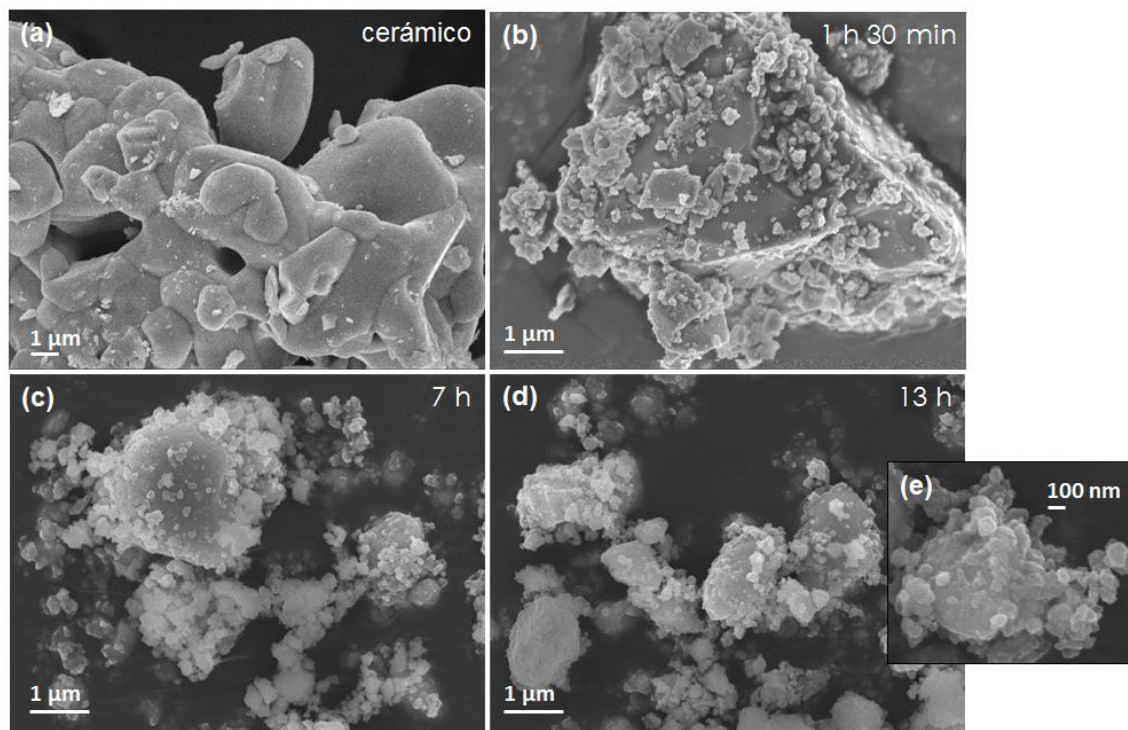
### B.i.b) Molienda mecánica a 350 revoluciones por minuto

Se han realizado varias experiencias de molienda disminuyendo las revoluciones por minuto con objeto de reducir el tamaño de partícula incrementando el número de horas de molienda sin que descomponga la fase. Como se puede observar en los diagramas de difracción de rayos X (**figura V.5.6**), la fase 4H se mantiene sin descomponer hasta alcanzar las 13 h de molienda, donde nuevamente aparece un máximo de difracción de muy baja intensidad que puede corresponder a la reflexión más intensa (111) del  $\text{SrCO}_3$ .



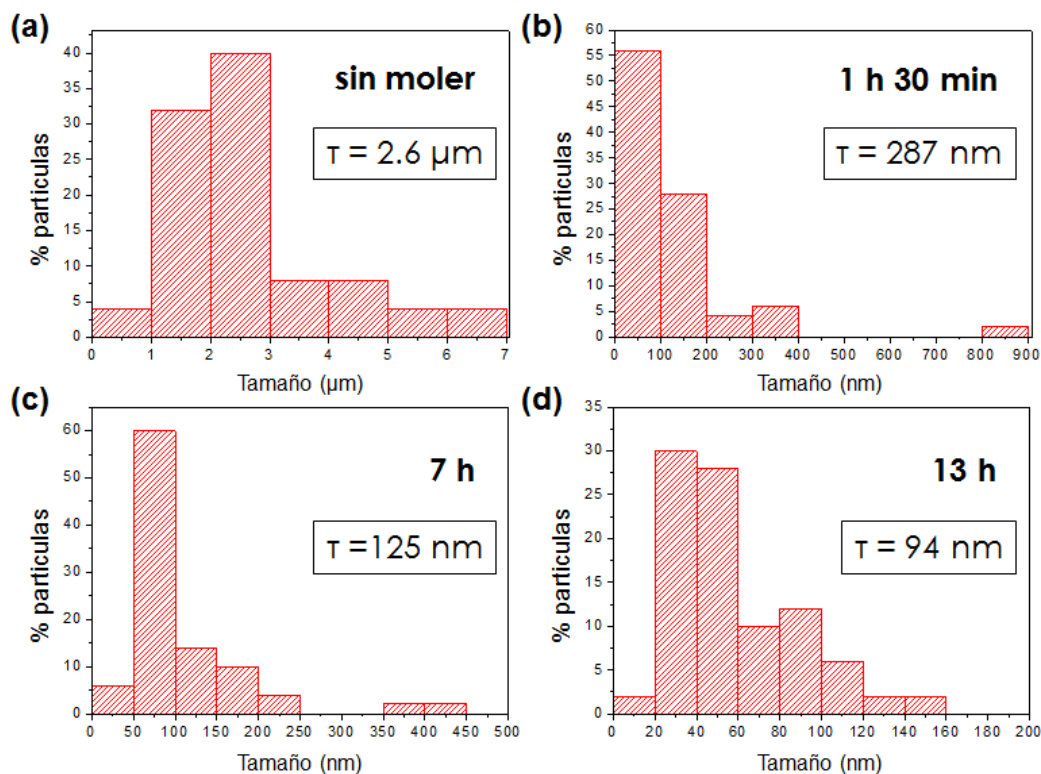
**Figura V.5.6.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos a distintos tiempos de molienda (0 – 13 h) a 350 rpm del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparado por método cerámico. Se ha indexado la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ . El círculo rojo marca el máximo más intenso correspondientes al  $\text{SrCO}_3$ .

Las **figuras V.5.7 y V.5.8** muestran las micrografías correspondientes a la muestra sin moler (a) y las sucesivas moliendas de ésta durante 1 h 30 min (b), 7 h (c) y 13 h (d), así como las correspondientes distribuciones de tamaño de partícula. De manera general, la tendencia es similar a la encontrada al moler a mayor número de revoluciones por minuto. Sólo en la primera hora y media de molienda, ya se observa la formación de



**Figura V.5.7.** Micrografías de barrido de las muestras: **(a)**  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparado por el método cerámico y las correspondientes obtenidas después de la molienda a 350 rpm durante **(b)** 1 h 30 min, **(c)** 7 h y **(d)** 13 h. **(e)** Ampliación de la muestra correspondiente a 13 h de molienda.





**Figura V.5.8.** Distribución del tamaño de partícula para las muestras molidas del óxido 4H- $\text{SrMnO}_3$  preparado por el método cerámico durante **(a)** 30 min **(b)** 1 h 30 min, **(c)** 3 h y **(d)** 7 h.  $\tau$  indica el tamaño de partícula medio para cada una de las muestras.

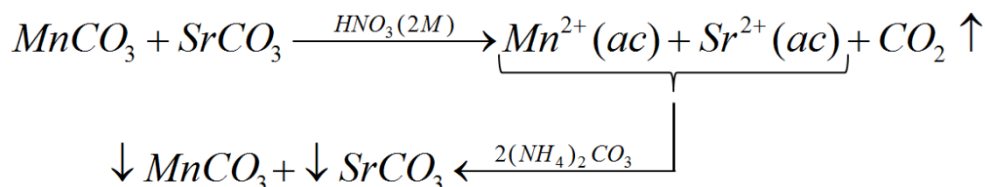
un gran número de partículas de menor tamaño; de hecho, el tamaño medio de partícula se reduce de 2.6  $\mu\text{m}$ , para la muestra de método cerámico, a  $\sim 290$  nm para esta muestra. De nuevo, al aumentar el tiempo de molienda, se observa una mayor proporción de partículas con menor tamaño. Así pues, tras 7 horas de molienda, sólo un 2 % de las partículas presentan tamaño superior a 500 nm mientras que el 94 % de éstas están por debajo de los 250 nm. El hecho de rebajar el número de revoluciones por minuto en la molienda supone una mejora en tanto a que nos ha permitido aumentar el tiempo de molienda sin que descomponga la fase. De esta manera, y tras 13 h de molienda, el tamaño medio de partícula está, por primera vez, por debajo de los 100 nm (el 82 % de las partículas por debajo de este umbral), si bien es cierto que se encuentra un pequeño porcentaje de partículas con tamaño cercano a la micra como se muestra en la **figura V.5.7d**.

### B.ii) Síntesis por coprecipitación de sales metálicas

La coprecipitación es la precipitación de distintas sales metálicas de forma simultánea, o en un margen muy estrecho de pH. La coprecipitación de  $\text{SrCO}_3$  (tipo aragonito) y  $\text{MnCO}_3$  (tipo calcita), no da lugar a la formación de un precursor mixto que contenga Sr y Mn en la relación estequiométrica 1:1; sin embargo, la similitud de la solubilidad de ambas sales metálicas ( $\text{SrCO}_3 \rightarrow 3.4 \cdot 10^{-4}$  g/100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{MnCO}_3 \rightarrow 8 \cdot 10^{-5}$  g/100 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ,

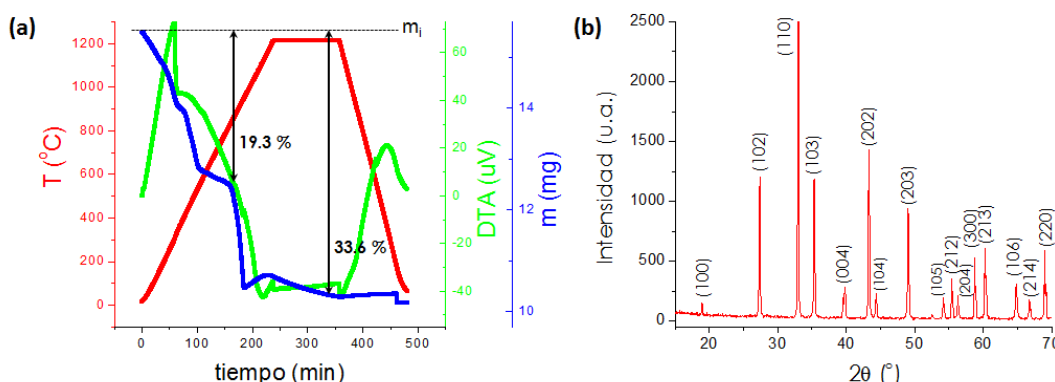


a 20 °C<sup>3</sup>) permite utilizar este método como vía para homogeneizar y disminuir el tamaño de partícula de los productos de partida. La preparación de la muestra se ha llevado a cabo siguiendo el siguiente esquema:



Se pesan las cantidades estequiométricas de  $\text{SrCO}_3$  (Aldrich, 99.9 %) y  $\text{MnCO}_3$  (Aldrich,  $\geq 99.9$  %). Por otro lado, se prepara una disolución de  $\text{HNO}_3$  (Panreac, 65 %,  $\rho = 1.395 \text{ g/mL}$ ) 2 M y se calienta hasta ebullición. En ese momento, se añade el  $\text{MnCO}_3$  y se deja que se disuelva poco a poco con agitación. En el siguiente paso, se incorpora el  $\text{SrCO}_3$ ; primero se deja reaccionar durante 30 min en caliente, se enfría hasta temperatura ambiente y se añade el  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (Panreac, puro) en exceso hasta  $\text{pH} \approx 10$ . Se observa la formación de un precipitado blanco formado por la mezcla de  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$ . Por último, el precipitado se filtra a presión reducida, se lava varias veces con agua destilada y se seca en una estufa a 40 °C durante 12 h.

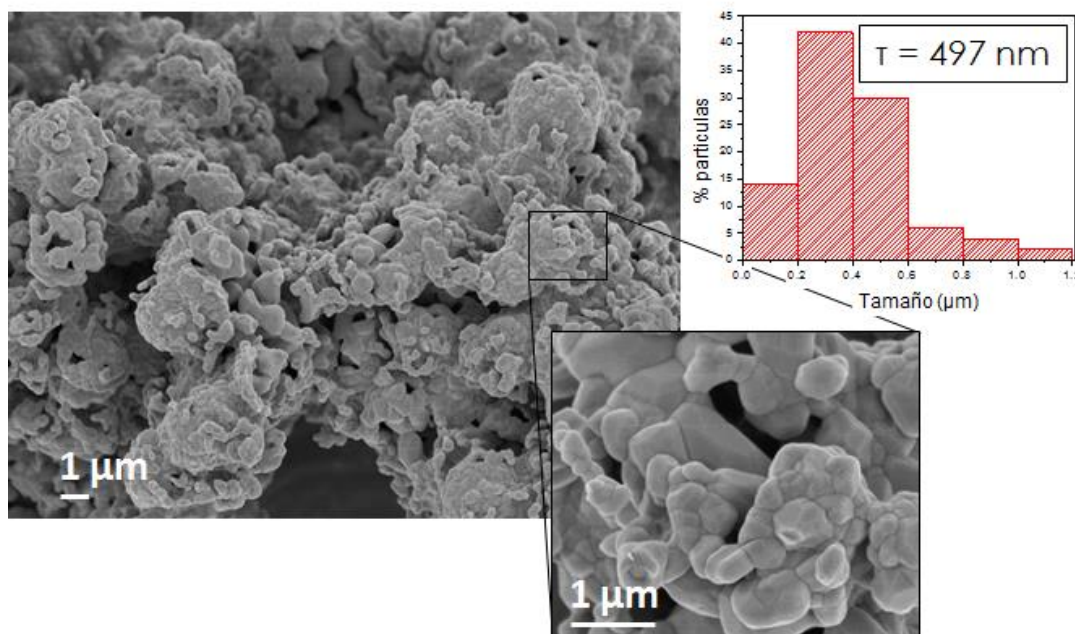
De esta manera, se han obtenido ambos carbonatos precipitados conjuntamente. La reactividad de esta mezcla de carbonatos metálicos se estudia por análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de  $\text{O}_2$ . En la correspondiente curva de ATG (**figura V.5.9a**), se observa una pérdida continua de peso (33.6 % de la masa inicial) hasta una temperatura próxima a 1150 °C. Esta variación de masa se puede asociar a la pérdida de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  y dos de  $\text{CO}_2$  y (32.12 %) indicando la descomposición total de los mismos. Efectivamente, en el diagrama de difracción de rayos X del residuo del ATG (**figura V.5.9b**) todos los máximos de difracción se pueden asignar a la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ .



**Figura V.5.9. (a)** Termograma (ATG/ATD) de la mezcla de carbonatos metálicos,  $\text{SrCO}_3 : \text{MnCO}_3$ , preparada vía coprecipitación. **(b)** Diagrama de difracción de rayos X del residuo del termograma (a).

<sup>3</sup> Haynes, W. M. *CRC Handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*; CRC Press, 2014, 95ª edición.

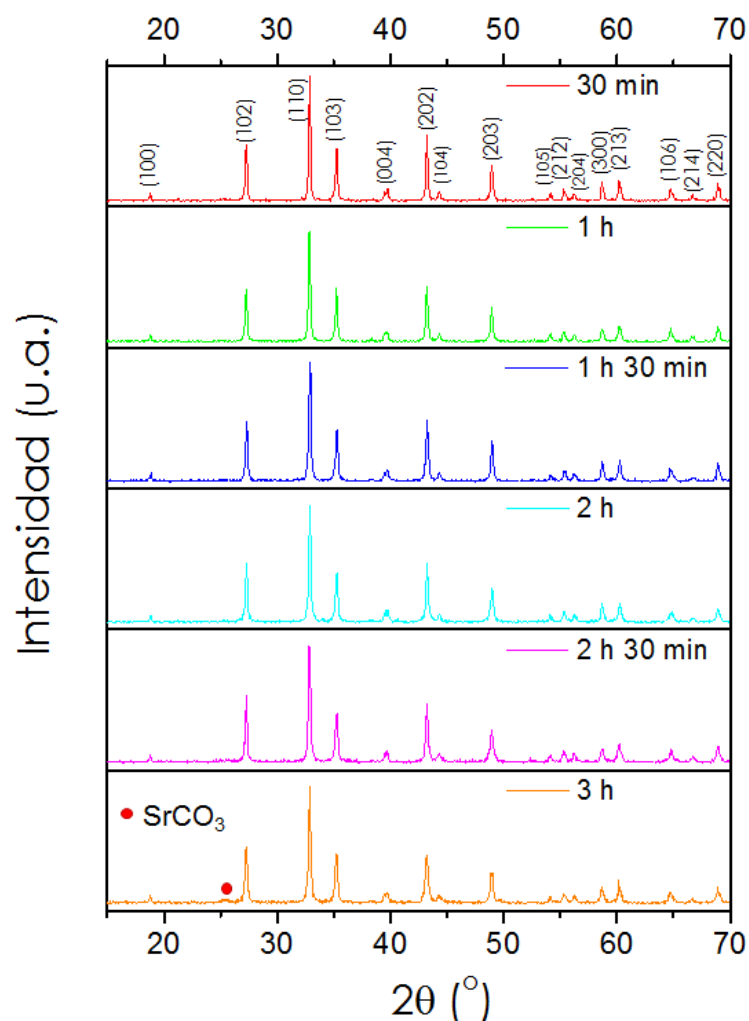
De acuerdo con este resultado, hemos tratado a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 h la mezcla de carbonatos metálicos. El estudio por difracción de rayos X del producto obtenido da como resultado  $\text{SrMnO}_3$  policristalino. En la **figura V.5.10** se muestran las micrografías de barrido de este óxido y su correspondiente distribución de tamaño de partícula. Se observan agregados formados por partículas de forma redondeada y aspecto sinterizado con tamaño de partícula disperso entre  $0.1\text{--}1.2\text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura V.5.10.** Micrografías del óxido 4H- $\text{SrMnO}_3$  preparado por coprecipitación de carbonatos metálicos y la distribución del tamaño de partícula del mismo.  $\tau$  indica el tamaño de partícula medio de la muestra.

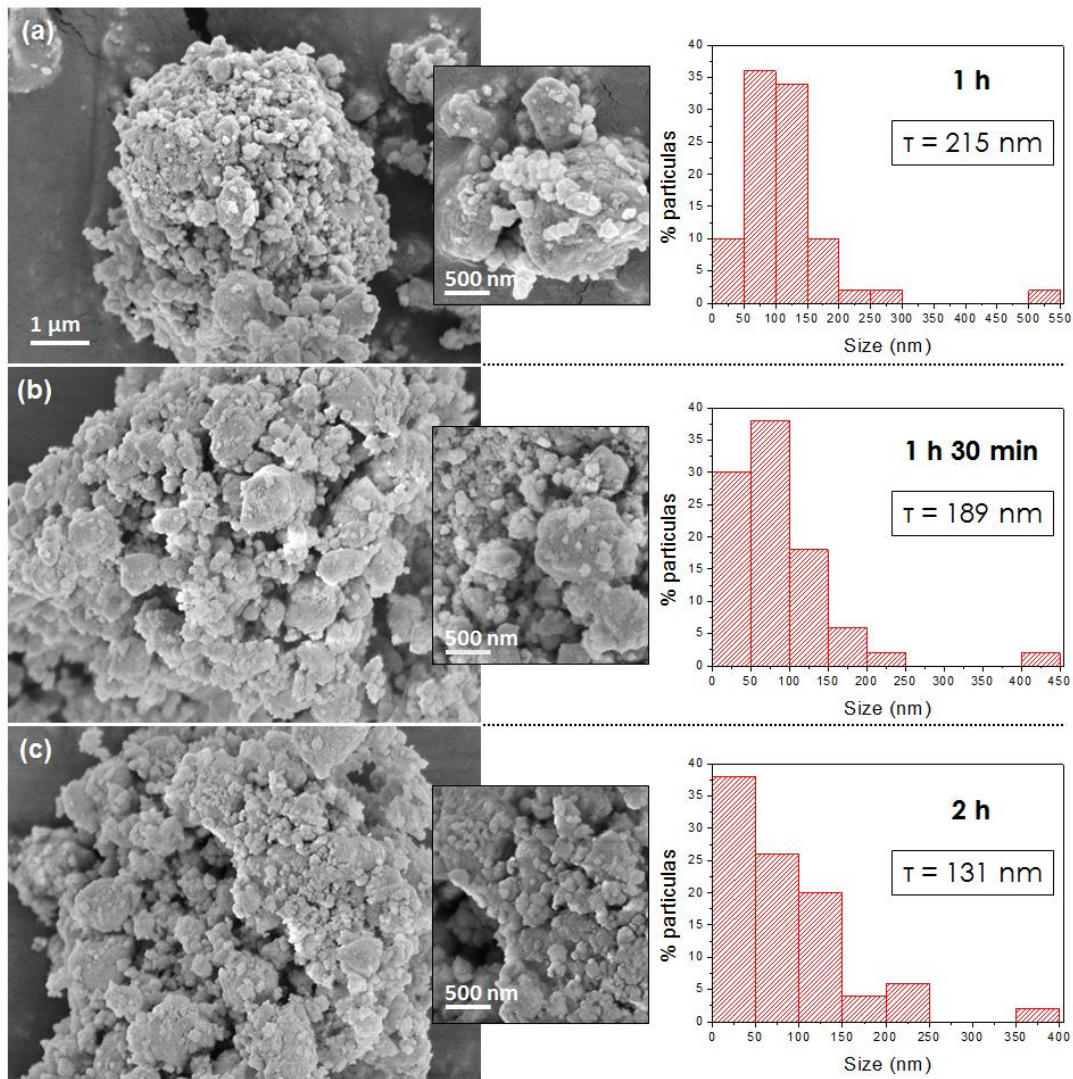
Para disminuir el tamaño de partícula del  $\text{SrMnO}_3$  preparado por coprecipitación de carbonatos, se le ha sometido a una posterior molienda mecánica. Las condiciones del tratamiento son: 500 rpm, inversión de giro cada 15 min y con pausa de 1 min antes de la inversión durante periodos de 30 min. Se ha utilizado un mortero de ágata con 10 bolas de ágata de 10 mm de diámetro y relación  $m_{\text{bolas}}/m_{\text{muestra}}$  de 10/1. La molienda se repite, a intervalos de 30 minutos.

En la **figura V.5.11** se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras obtenidas para periodos de molienda entre 0.5 – 3 h. Se observa que la fase 4H permanece estable hasta 3 h de molienda. En este tratamiento, la fase descompone parcialmente observándose un máximo de difracción de muy baja intensidad correspondiente al  $\text{SrCO}_3$ . Cabe destacar que, en comparación con las muestras obtenidas por el método cerámico, el tiempo de molienda en que se mantiene la fase 4H es significativamente inferior (10 h 30 min vs. 3 h).



**Figura V.5.11.** Diagramas de difracción de rayos X obtenidos a distintos tiempos de molienda (0.5 – 3 h) a 500 rpm del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparado por coprecipitación de carbonatos metálicos. El círculo rojo marca el máximo más intenso correspondientes al  $\text{SrCO}_3$ .

En la **figura V.5.12** se muestran las micrográficas de barrido del óxido  $\text{SrMnO}_3$  obtenido después de 1 h (a), 1 h 30 min (b) y 2 h (c) de molienda. Puede observarse claramente la disminución del tamaño medio de partícula al aumentar el tiempo de molienda. La muestra inicial tiene un tamaño medio de partícula de 497 nm (**figura V.5.10**), a medida que aumenta el tiempo de molienda (1, 1.5 y 2 h), el tamaño de partícula disminuye gradualmente,  $\tau = 215$ , 189 y 131 nm, respectivamente. En concreto, después de sólo 1 h de molienda, el tamaño del 96 % de las partículas es inferior a 500 nm, aunque todavía se observan partículas considerablemente grandes con tamaños de aproximadamente 3 micras. Moliendo únicamente media hora más, ya no se detectan partículas de esa magnitud; y, con 1 h 30 min de molienda se observa que el 94 % de las partículas tienen un tamaño < 250 nm. Por lo tanto y como ya habíamos observado anteriormente, a medida que aumenta el tiempo de molienda no se aprecia un cambio significativo en el tamaño de partícula sino un estrechamiento de la distribución de tamaños de partícula junto con una mayor proporción de partículas con menor tamaño.



**Figura V.5.12.** Micrografías de barrido y sus correspondientes distribuciones del tamaño de partícula de las muestras del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparado por coprecipitación de carbonatos metálicos después de **(a)** 1 h; **(b)** 1 h 30 min; **(c)** 2 h 30 min de molienda.  $\tau$  indica el tamaño de partícula medio para cada una de las muestras.

El conjunto de estos resultados indica que es posible obtener nanopartículas del óxido  $\text{SrMnO}_3$  a partir de la molienda mecánica de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  ya sea preparada por el método cerámico o por coprecipitación de sales metálicas. En ambos casos, se alcanzan distribuciones y tamaños medios de partícula similares. Partiendo del óxido  $\text{SrMnO}_3$  preparado por coprecipitación (menor tamaño de partícula inicial), se pueden reducir los tiempos de molienda.

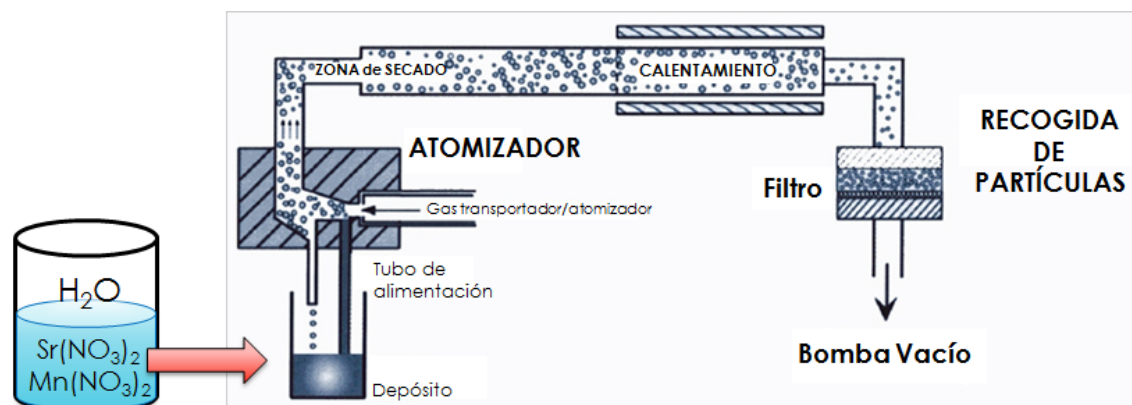
Como desventaja, las partículas obtenidas tras la molienda se encuentran en un estado de agregación notable. Además, con los tiempos de molienda empleados, se siguen observando partículas con tamaño  $> 250$  nm, aun en muy baja proporción.

### V.5.2. Pirólisis de un aerosol

Este método consiste en generar un aerosol, que puede definirse como la suspensión de partículas sólidas o líquidas en un gas, que se somete a un proceso de descomposición por pirólisis<sup>4</sup>. Existen varias metodologías tanto para generar el aerosol (por presión, introduciendo una corriente de aire, por ultrasonidos, etc.) como para realizar la pirólisis de éste (en un horno, por condensación de gas, por ablación láser, reactores de plasma o llama, etc.). En la literatura se encuentran múltiples ejemplos de combinaciones de todos ellos para obtener nanopartículas de óxidos mixtos con diferentes morfologías<sup>5,6,7</sup>. Dentro del campo de las perovskitas, se han preparado partículas policristalinas de  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$ <sup>8</sup> o nanopartículas de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ <sup>9</sup> por este método.

La síntesis por pirólisis de un aerosol resulta un método relativamente simple con el que se consigue preparar materiales con tamaño de partícula reducido, previniendo la aglomeración de las partículas. Se pueden obtener productos de alta pureza y cristalinidad con estequiometría controlada que presentan una estrecha distribución de tamaño de partícula.

Así pues, la síntesis por pirólisis de un aerosol se ha llevado a cabo en el dispositivo que se representa esquemáticamente en la **figura V.5.13**.



**Figura V.5.13.** Esquema del dispositivo empleado para la síntesis por pirólisis de un aerosol.

Se prepara una disolución acuosa con los precursores metálicos,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ) y  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98 %), en la relación estequiométrica 1 : 1 y se agita hasta la completa disolución de los reactivos. La temperatura del horno se ha ajustado a  $450^\circ\text{C}$ .

Como se observa en la **figura V.5.13**, el montaje instrumental para llevar a cabo esta síntesis consta de:

- Depósito de la disolución de reacción.

<sup>4</sup> Okuyama, K.; Lenggoro, I. W. *Chem. Eng. Sci.* **2003**, 58, 537-547.

<sup>5</sup> Suzuki, M.; Kagawa, M.; Syono, Y.; Hirai, T. *J. Mater. Sci.* **1992**, 27 (3), 679-684.

<sup>6</sup> Iriyama, Y.; Tachibana, Y.; Sasasaka, R.; Kuwata, N.; Abe, T.; Inaba, M.; Tasaka, A.; Kikuchi, K.; Kawamura, J.; Ogumi, Z. *J. Power Sources* **2007**, 174, 1057-1062.

<sup>7</sup> Feng, X.; Sayle, D. C.; Wang, Z. L.; Paras, M. S.; Santora, B.; Sutorik, A. C.; Sayle, T. X. T.; Yang, Y.; Ding, Y.; Wang, X.; Her, Y-S. *Science* **2006**, 312, 1504-1508.

<sup>8</sup> Kinoshita, T.; Furuyabu, T.; Adachi, M. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, 53, 070302.

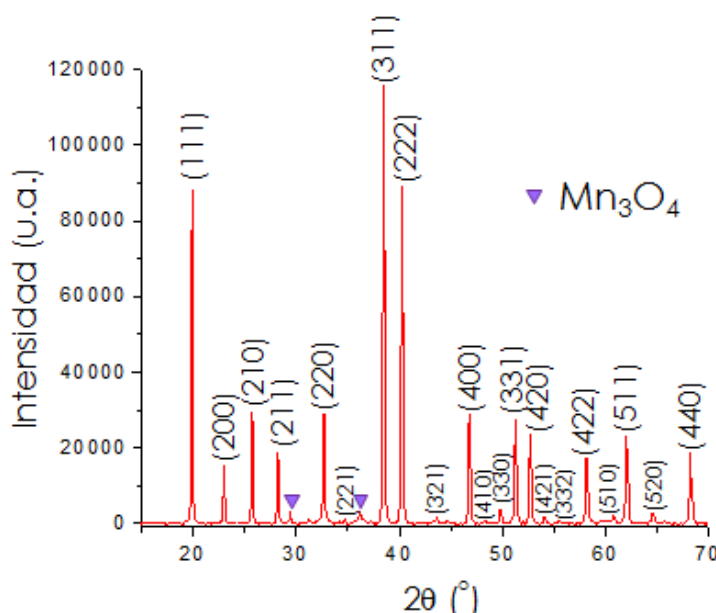
<sup>9</sup> Zhou, X-D.; Zhang, S-C.; Huebner, W. J. *Am. Ceram. Soc.* **2008**, 91 (8), 2766-2768.



- **Atomizador:** consta a su vez de un tubo de alimentación conectado al depósito de la disolución de reacción, del tubo portador del aire comprimido para la formación del aerosol
- **Horno tubular:** se pueden distinguir dos zonas, de secado y de calentamiento, en las cuales se produce casi simultáneamente la evaporación del disolvente, la consecuente precipitación de las especies en disolución y la reacción entre ellas.
- **Filtro:** mediante succión por vacío, se recogen las partículas formadas previamente en el horno.

Se ha usado un atomizador ITS modelo 3076 con filtros de  $0.45\ \mu\text{m}$  de poro y un flujo de aire. En este caso, las limitaciones instrumentales impiden alcanzar una temperatura adecuada para la pirólisis tras la formación del aerosol; por ello, el último paso de la síntesis es un tratamiento térmico a temperaturas moderadas del polvo recogido en el filtro tras la formación del aerosol.

El diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido por pirólisis se muestra en la **figura V.5.14**.



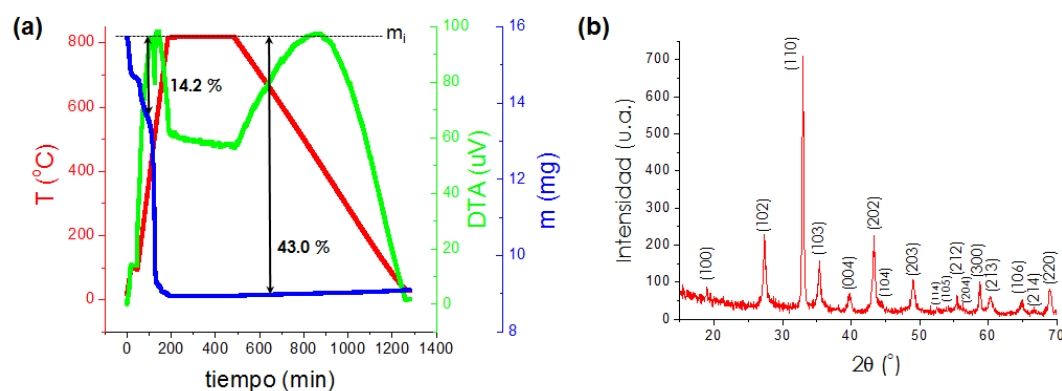
**Figura V.5.14.** Diagrama de difracción de rayos X del producto de reacción por pirólisis de un aerosol. Se han indexado los máximos correspondientes al  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Los triángulos morados indican los máximos de difracción correspondientes al  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Todos los máximos de difracción corresponden al  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Ficha ICDD nº 00-025-0746) excepto dos pequeños picos que se pueden asignar a las reflexiones (211) y (112) del  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Ficha ICDD nº 00-024-0734). Estos resultados indican que la temperatura del horno del equipo del aerosol es demasiado baja para la obtención de la fase deseada.

La curva de ATG/ATD (en atmósfera de oxígeno) del sólido obtenido así como el diagrama de difracción de rayos X del residuo se recogen en la **figura V.5.1**).

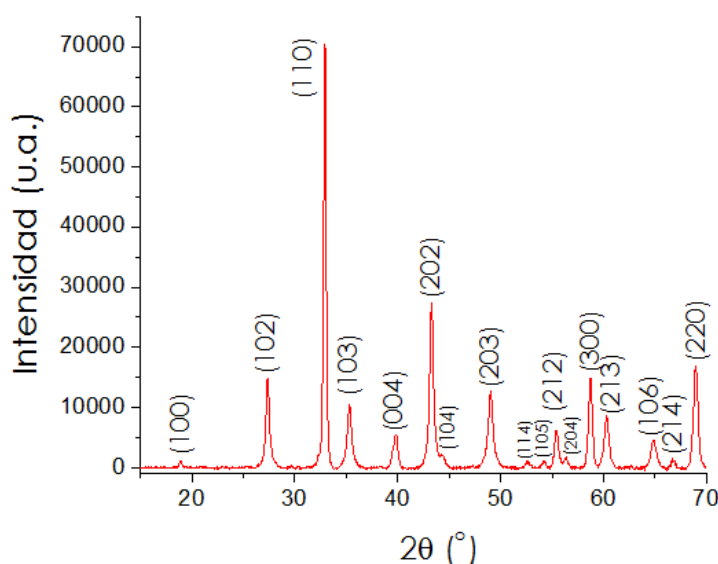
En el termograma (**figura V.5.15a**) se observan dos pérdidas consecutivas de peso, en el rango de temperaturas de  $95 - 400\ ^\circ\text{C}$ , con un total de pérdida del 14.2 % que corresponde a la pérdida de tres moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . A temperatura próxima a  $540\ ^\circ\text{C}$  tiene lugar una pérdida de peso muy rápida (43.0 % de la masa inicial), que termina en

un “plateau” y se asocia a la descomposición de los nitratos de Sr y Mn de partida (relación 1:1). El residuo obtenido corresponde a la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  (**figura V.5.15b**).



**Figura V.5.15.** (a) Termograma (ATG/ATD) del producto de reacción obtenido por SP. (b) Diagrama de difracción de rayos X del residuo del termograma (a). Se ha indexado la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ .

Teniendo en cuenta este análisis termogravimétrico, se ha realizado un tratamiento térmico a 800 °C al aire durante 5 h del producto obtenido por pirolisis. El diagrama de difracción de rayos X se muestra en la **figura V.5.16**; todos los máximos de difracción corresponden a la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ .

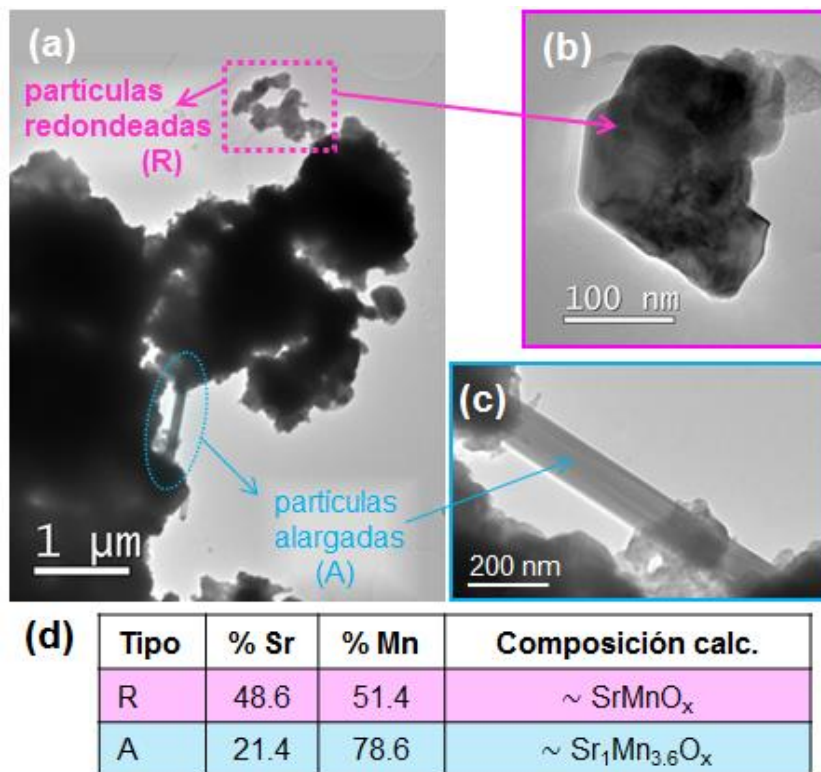


**Figura V.5.16.** Diagrama de difracción de rayos X del producto obtenido tras tratamiento térmico de la muestra generada por la reacción de SP. Se ha indexado la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ .

Se ha analizado la morfología y microestructura de esta muestra mediante microscopía electrónica de transmisión y la composición mediante EDS (**figura V.5.17**). En la imagen a bajos aumentos (**figura V.5.17a**) se distinguen dos tipos de partículas en función de su morfología, unas muy abundantes y redondeadas (marcadas en rosa) de tamaño de 20 – 50 nm si están aisladas y de 100 – 500 nm si están sinterizadas, con



una relación  $\text{Sr/Mn} = 1/1$ ; y otras, en muy baja proporción, en forma de barra (marcadas en azul) de diámetro en torno a 100 nm y longitud de hasta 2 micras. Éstas últimas se han identificado como  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$ <sup>10</sup>. La baja proporción de estas partículas impide su detección por difracción de rayos X.

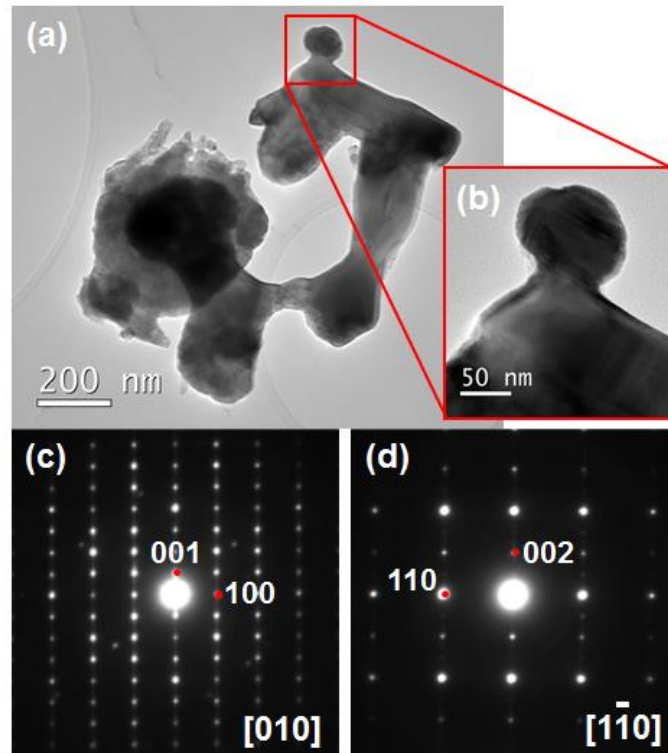


**Figura V.5.17.** (a) Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión a bajos aumentos. El cuadrado rosa señala partículas con forma redondeada y el círculo azul una partícula alargada en forma de barra. Las ampliaciones de los dos tipos de partículas se muestran en las imágenes (b) y (c), respectivamente. (d) Tabla que recoge los resultados de composición catiónica obtenidos por EDS.

Las partículas con forma redondeada corresponden a la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ . En la **figura V.5.18** se muestra el diagrama de difracción de electrones y la imagen TEM de una de estas partículas a lo largo de los ejes de zona  $[010]$  (c) y  $[1-10]$  (d).

Por el método de pirólisis de un aerosol se ha conseguido preparar nanopartículas de la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  pero con un importante grado de sinterización entre ellas. Además, aunque en muy baja proporción, aparece siempre la fase  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  como fase secundaria.

<sup>10</sup> Gillie, L. J.; Hadermann, J.; Pérez, O.; Martin, C.; Hervieu, M.; Suard, E. J. *Solid State Chem.* **2004**, *177*, 3383–3391.



**Figura V.5.18.** (a) Imagen obtenida por microscopía electrónica de transmisión a bajos aumentos de una de las partículas con forma redonda de la muestra y (b) su ampliación. Sendos diagramas de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona (c) [010] y (d) [1-10] correspondientes a la fase 4H- $\text{SrMnO}_3$ .



### V.5.3. Intercambio iónico

El proceso de intercambio iónico consiste en la sustitución de un ion, presente en la estructura de un compuesto huésped, por otro ion. Para ello, es necesario que la estructura huésped sea abierta (compuestos laminares o con túneles) y con cierta conductividad iónica (que permita la migración de los iones) y electrónica (en el caso de que la sustitución sea entre iones que presenten diferente estado de oxidación) para que el intercambio sea efectivo.

Un ejemplo de material con estructura abierta y con capacidad para alojar otros cationes en sus huecos, es óxido  $\text{MnO}_2$ . Éste presenta varios polimorfos dependiendo del modo de coordinación de los octaedros  $\text{MnO}_6$  que componen su estructura<sup>11,12,13,14,15</sup>. A continuación, comentamos brevemente las características de los óxidos  $\alpha\text{-MnO}_2$ , de tipo criptomelano (C) y del  $\delta\text{-MnO}_2$ , de tipo birnesita (B), utilizados en las siguientes experiencias.

- Criptomelano (C- $\text{MnO}_2$ ): presenta una estructura de tipo holandita<sup>16</sup> en la que dobles cadenas de octaedros  $\text{MnO}_6$  que comparten aristas se unen a su vez por los vértices formando túneles, en este caso, de dimensiones [2x2] (**figura V.5.19**). Estos túneles, con un tamaño de 0.47 nm, junto con el estado mixto del manganeso (III)/(IV), hacen de este compuesto un potencial candidato para los procesos de intercambio iónico ya que permite la inserción de cationes mono y divalentes en su estructura. De esta manera, se han preparado materiales con aplicación en catálisis<sup>17</sup>, sensor iónico<sup>18</sup> o supercapacitor<sup>19</sup> entre otros.
- Birnesita (B- $\text{MnO}_2$ )<sup>20</sup>: presenta una estructura laminar en la que capas de octaedros  $\text{MnO}_6$  comparten aristas formando una estructura bidimensional (**figura V.5.19**). Entre estas capas, separadas entre sí 0.7 nm, se pueden intercalar moléculas de agua y cationes de distinta naturaleza: alcalinos, alcalino-térreos u otros metales divalentes<sup>21, 22</sup>,  $\text{NR}_4^+$  (R=Me, Et, Bu)<sup>23</sup>, etc. De nuevo, estos materiales tienen aplicación en su uso como batería de  $\text{Li}^{24}$ , supercapacitor<sup>25</sup> o sensor iónico<sup>26</sup>.

---

<sup>11</sup> Feng, Q.; Kanoh, H.; Ooi, K. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 319–333.

<sup>12</sup> Kohler, T.; Armbruster, T.; Libowitzky, E. *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 486–500.

<sup>13</sup> Hill, L.I.; Verbaere, A. *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4706–4723.

<sup>14</sup> Turner, S.; Post, J. E. *Am. Mineral.* **1988**, 73, 1155–1161.

<sup>15</sup> Post, J. E.; Bish, D. L., *Am. Mineral.* **1988**, 73, 861–869.

<sup>16</sup> Miura, H. *Miner. Journal* **1986**, 13 (3), 119–129.

<sup>17</sup> Santos, V.P.; Pereira, M.F.R.; Órfão, J.J.M.; Figueiredo, J.L. *Appl. Catal., B.* **2009**, 88, 550–556.

<sup>18</sup> Sauvage, F.; Tarascon, J. M.; Baudrin, E. *Microchim. Acta* **2009**, 164, 363–369.

<sup>19</sup> Boisset, A.; Athouël, L.; Jacquemin, J.; Porion, P.; Brousse, T.; Anouti, M. *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 7408–7422.

<sup>20</sup> Post, J. E.; Veblen, D. R. *Am. Mineral.* **1990**, 75, 477–489.

<sup>21</sup> Golden, D. C.; Dixon, J. B.; Chen, C. C. *Clays and Clay Minerals*, **1986**, 34(5), 511–520.

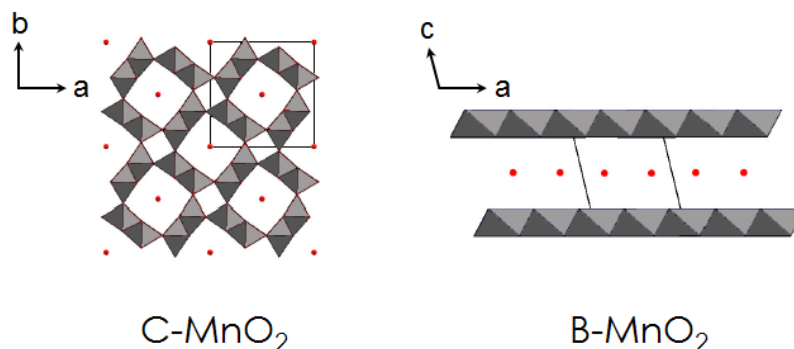
<sup>22</sup> Johnson, E. A.; Post, J. E. *Am. Mineral.* **2006**, 91, 609–618.

<sup>23</sup> Liu, Z.-H.; Ooi, K.; Kanoh, H.; Tang, W.-P.; Tomida, T. *Langmuir* **2000**, 16, 4154–4164.

<sup>24</sup> Nakayama, M.; Kanaya, T.; Lee, J.-W.; Popov, B. N. *J. Power Sources* **2008**, 179, 361–366.

<sup>25</sup> Jiang, H.; Li, C.; Sun, T.; Ma, J. *Nanoscale* **2012**, 4, 807–812.

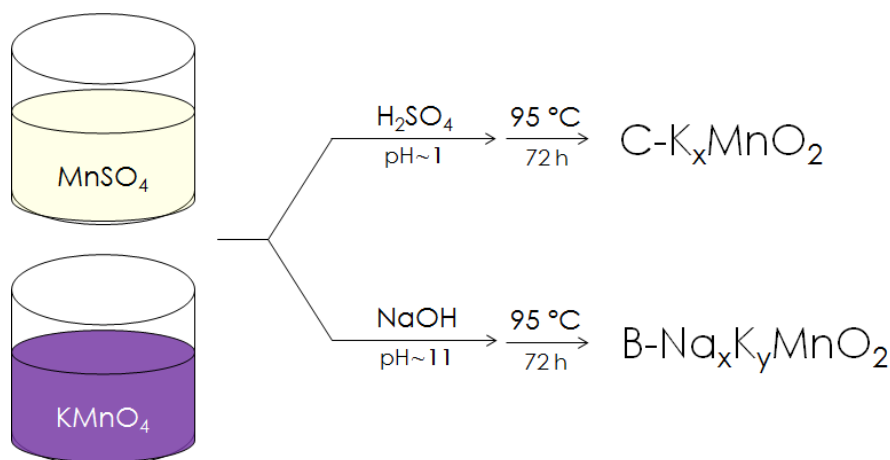
<sup>26</sup> Martinez, M. T.; Lima, A. S.; Bocchi, N.; Teixeira, M. F. S. *Talanta* **2009**, 80, 519–525.



**Figura V.5.19.** Representación esquemática de las estructuras de los polimorfos  $\text{C-MnO}_2$  y  $\text{B-MnO}_2$ . Se muestran en rojo las posiciones en las que se intercalarían los distintos cationes.

La síntesis se realiza en dos pasos. En primer lugar, se preparan los óxidos de Mn tipo criptomelano ( $\text{C-MnO}_2$ ) y birnesita ( $\text{B-MnO}_2$ ) que, como ya se ha explicado anteriormente, van a albergar cationes (en este caso alcalinos  $\text{Na}^+$  y/o  $\text{K}^+$ ) en los huecos de sus estructuras. En un segundo paso, se procederá al intercambio iónico de los iones  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  por iones  $\text{Sr}^{2+}$ .

Se han preparado los óxidos  $\text{C-MnO}_2$  y  $\text{B-MnO}_2$  estableciendo las condiciones iniciales de reacción a partir de las encontradas en la tesis doctoral de D. Portehault<sup>27</sup>, de acuerdo con los diagramas de estabilidad de los distintos estados de oxidación del Mn en función del pH a una temperatura dada. Estas condiciones se recogen en el siguiente esquema de reacción (**figura V.5.20**).



**Figura V.5.20.** Representación esquemática del proceso de síntesis de los óxidos  $\text{C-MnO}_2$  y  $\text{B-MnO}_2$ .

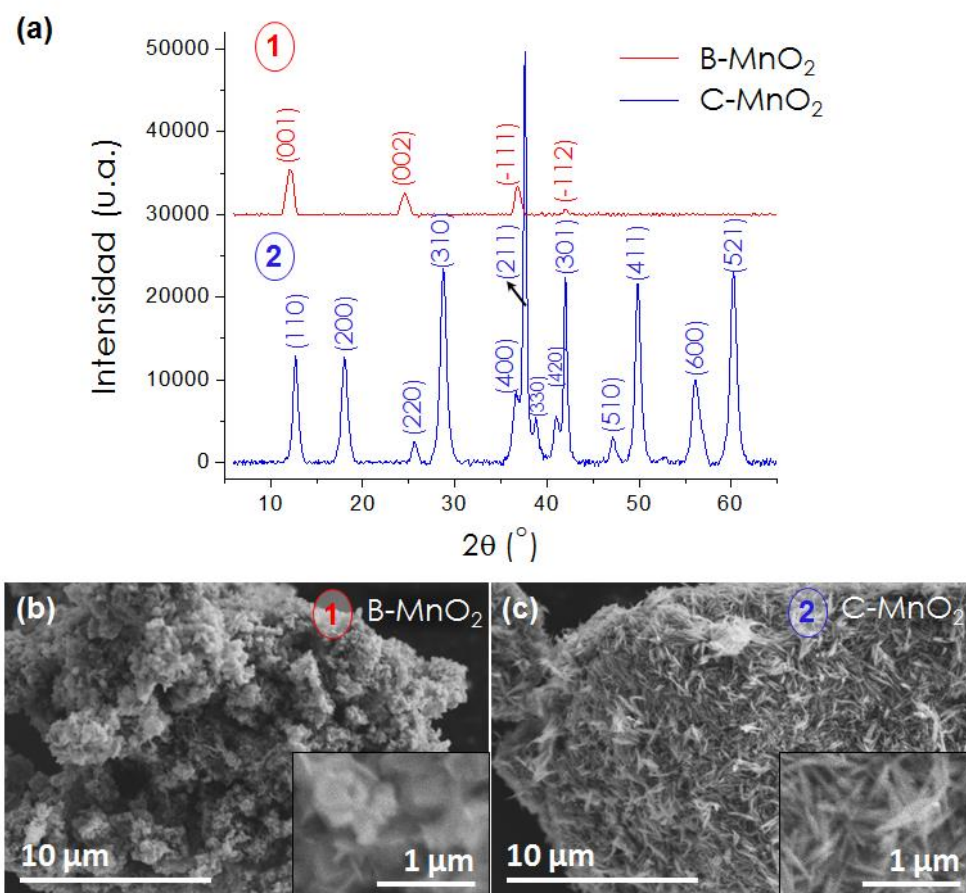
Con objeto de obtener 5 g de criptomelano, se han pesado las cantidades estequiométricas de  $\text{MnSO}_4$  (Aldrich,  $\geq 98\%$ ) y  $\text{KMnO}_4$  (Aldrich,  $99+\%$ ) y se han disuelto por separado en agua desionizada miliQ. La proporción de Mn(II)/Mn(VII) es 3/2 para alcanzar un estado de oxidación final (IV) para el Mn. Con el fin de evitar la presencia de  $\text{CO}_2$  en el agua desionizada y, a su vez, la formación de especies intermedias no deseables, se han burbujeado ambas disoluciones con Ar durante 30 min. Manteniendo el burbujeo de Ar, se ajusta el pH de ambas disoluciones a  $\text{pH} \approx 1$  con una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Aldrich,  $95\text{-}98\%$ ,  $\rho = 1.84\text{ g/mL}$ ). Se vierte la disolución de

<sup>27</sup> Portehault, D. Tesis doctoral: "Synthèse par chimie douce en milieu aqueux d'oxydes de manganèse nano-structurés. Des matériaux pour batteries au lithium?" 2008, UPMC, Paris.

$\text{KMnO}_4$  sobre la de  $\text{MnSO}_4$  y se deja reaccionar, con agitación, en una estufa a  $95^\circ\text{C}$  durante 72 h. Transcurrido ese tiempo, se observa que el líquido sobrenadante es incoloro, lo que evidencia que la reacción se ha completado y no hay  $\text{KMnO}_4$  sin reaccionar. Se aísla el sólido por centrifugación y se lava con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada miliQ hasta alcanzar un  $\text{pH} \approx 5$ . Por último se deja secar en un horno de vacío a  $40^\circ\text{C}$  durante 12 h.

El proceso de síntesis de la birnesita es análogo al descrito para el criptomelano modificando el pH del medio de reacción. En este caso, el pH las disoluciones de  $\text{MnSO}_4$  y  $\text{KMnO}_4$  se ajusta con una disolución de  $\text{NaOH}$  (Aldrich,  $\geq 20\%$ ,  $\rho = 2.13\text{ g/mL}$ ) hasta alcanzar un  $\text{pH} \approx 11$ . En el proceso de lavado, se realizan sucesivas centrifugaciones con agua desionizada miliQ hasta obtener un pH final próximo a 8.

En la **figura V.5.21**, se muestran los diagramas de difracción de rayos X y las micrografías de barrido de los óxidos tipo birnesita ( $\text{B-Na}_x\text{K}_y\text{MnO}_2$ ) y criptomelano ( $\text{C-K}_x\text{MnO}_2$ ) preparados.



**Figura V.5.21.** (a) Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a ①  $\delta$ -birnesita y ②  $\alpha$ -criptomelano. Micrografías de barrido a bajos aumentos de los óxidos obtenidos tipo (b) birnesita y (c) criptomelano.

La **figura V.5.21-1** muestra el diagrama de difracción de rayos X correspondiente a la muestra  $\text{B-Na}_x\text{K}_y\text{MnO}_2$ , todos los máximos de difracción se asignan a una fase tipo birnesita  $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ <sup>15</sup> de simetría monoclinica ( $\text{C2/m}$ ) y parámetros de celda  $a = 5.175(1)\text{ \AA}$ ,  $b = 2.850(1)\text{ \AA}$ ,  $c = 7.337(3)\text{ \AA}$ ,  $\beta = 103.18^\circ$ . Sin embargo, los máximos de difracción se encuentran desplazados a menores ángulos  $2\theta$  respecto de la referencia, muy probablemente debido a la inserción no sólo de  $\text{Na}^+$  si no del  $\text{K}^+$

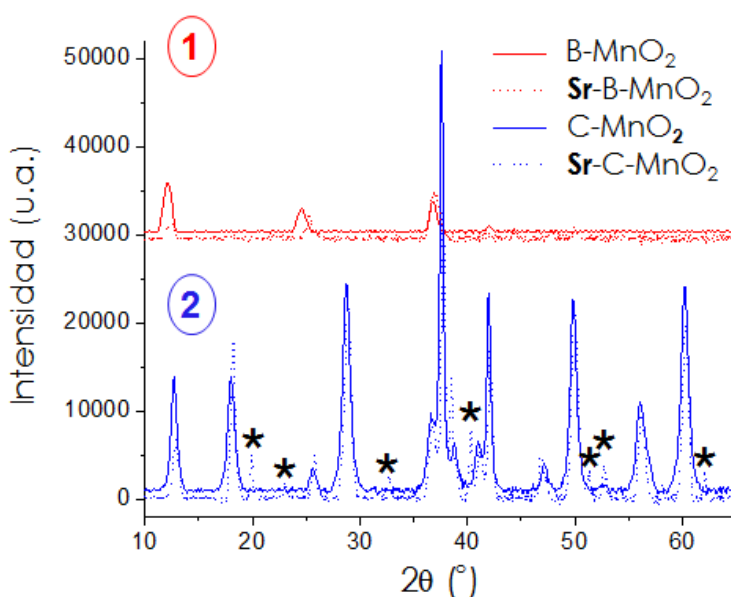
proveniente del medio de reacción. En el diagrama de la **figura V.5.21-2** correspondiente a la muestra  $\text{C-K}_x\text{MnO}_2$ , todos los máximos de difracción se pueden asignar a una fase  $\text{K}_{2-x}\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  <sup>28</sup> tipo criptomelano de simetría monoclinica (12/m) y parámetros de celda  $a = 9.956(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 2.8705(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 9.706(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.95^\circ$ .

En las micrografías de barrido correspondientes a las muestras preparadas, se observan partículas en forma de plaqueta de tamaño  $\sim 0.5 \mu\text{m}$  para la birnesita (**figura V.5.21b**) y partículas con forma acicular de tamaño  $\sim 0.5\text{-}1.5 \mu\text{m}$  para el criptomelano (**figura V.5.21c**). Estas morfologías se han observado previamente en los trabajos de Liu *et al.*<sup>23</sup> y Portehault *et al.*<sup>29</sup>.

El proceso de intercambio iónico de los cationes presentes en la estructura de estos óxidos ( $\text{Na}^+$  y/o  $\text{K}^+$ ) por cationes  $\text{Sr}^{2+}$  se lleva a cabo en disolución acuosa. Para ello, se ha preparado una disolución de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ) 1.5 M en agua desionizada miliQ. Ésta se añade a otra disolución previamente preparada del óxido  $\text{C-K}_x\text{MnO}_2$  en continua agitación; la relación molar entre los reactivos es de 80/1 en  $\text{Sr}^{2+}/\text{C-K}_x\text{MnO}_2$ . El pH de la mezcla de reacción se ajusta a un valor de  $\text{pH} \sim 4.5$  con una disolución de  $\text{NaOH}$  al 20 % y se deja envejecer durante 5 días para favorecer el proceso de intercambio. Transcurrido este tiempo, se mide el pH de la disolución resultando ser de 3.4; este cambio de pH sugiere que ha habido intercambio iónico. Por último, el sólido se lava repetidas veces con agua desionizada miliQ, se centrifuga para aislarlo y se seca en un horno de vacío a  $40^\circ\text{C}$ .

El proceso de intercambio iónico para la birnesita es análogo al descrito para el criptomelano pero ahora el pH de la mezcla de las disoluciones de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{B-Na}_x\text{K}_y\text{MnO}_2$  se ajusta con una disolución de  $\text{HNO}_3$  (cc) hasta alcanzar un valor de  $\sim 9$ . Tras el periodo de envejecimiento, el pH es de 6.3 lo que de nuevo sugiere que ha tenido lugar un intercambio catiónico.

En la **figura V.5.22** se muestran los diagramas de difracción de rayos X correspondientes a la fase tipo birnesita (**figura V.5.22-1**, rojo) y criptomelano (**figura V.5.22-2**, azul) antes y después del proceso de intercambio iónico (línea continua y discontinua, respectivamente).



<sup>28</sup> Post, J.; von Dreele, R.; Buseck, P. *Acta Crystallogr. Sec. B* **1982**, 38, 1056-1065.

<sup>29</sup> Portehault, D.; Cassaignon, S.; Baudrin, E.; Jolivet, J.-P. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5410-5417.

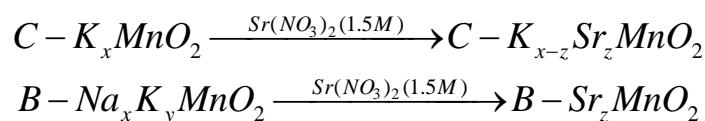


**Figura V.5.22.** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a ① birnesita (rojo) y ② criptomelano (azul) antes y tras el proceso de intercambio (línea continua y discontinua, respectivamente). El asterisco marca los máximos correspondientes  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

Se puede observar que, en ambos casos, los máximos de difracción de la muestra después del intercambio iónico se desplazan hacia valores de ángulos  $2\theta$  mayores ( $\Delta(2\theta_{\text{pre}}-2\theta_{\text{post}})_{\text{C-MnO}_2} = 0.25$ ,  $\Delta(2\theta_{\text{pre}}-2\theta_{\text{post}})_{\text{B-MnO}_2} = 0.4$ ) debido al menor radio iónico del  $\text{Sr}^{2+}$  en relación con el  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  en cualquier entorno de coordinación<sup>30</sup>.

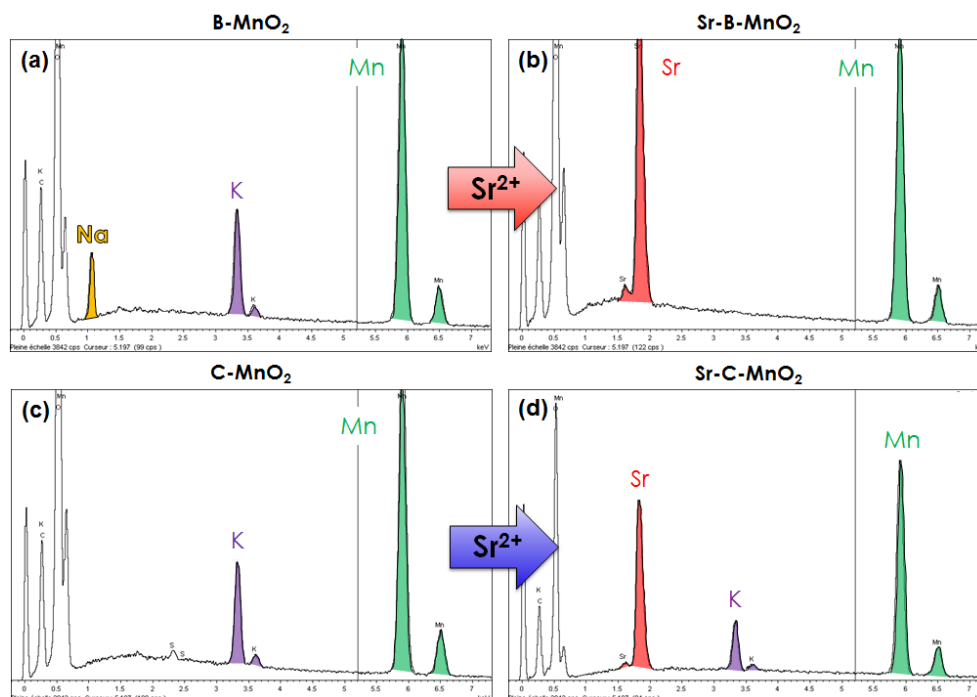
En el caso del óxido tipo criptomelano, después del proceso de intercambio iónico (línea discontinua azul) se observa la aparición de unos máximos de difracción que no se pueden asignar a la celda unidad monoclinica descrita. Estos máximos corresponden a  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  y puede deberse a un proceso de lavado de los productos de reacción poco efectivo.

El análisis por EDS de las muestras  $\text{B-Na}_x\text{K}_y\text{MnO}_2$  y del  $\text{C-K}_x\text{MnO}_2$  antes y después del intercambio iónico se muestra en la **figura V.5.23**. En ambos casos, se produce intercambio iónico puesto que aparece la señal correspondiente a la línea L del Sr (**figura V.5.23b y d**, para birnesita y criptomelano, respectivamente) en las muestras analizadas tras el proceso de intercambio. En el caso de la birnesita, las señales de los cationes  $\text{K}^+$  y  $\text{Na}^+$  desaparecen por completo; mientras que para el criptomelano se sigue observando la presencia de K en la estructura. Estos datos nos indican que, en las dos fases, el Sr ha remplazado total o parcialmente al ión alcalino, de acuerdo con el siguiente esquema:



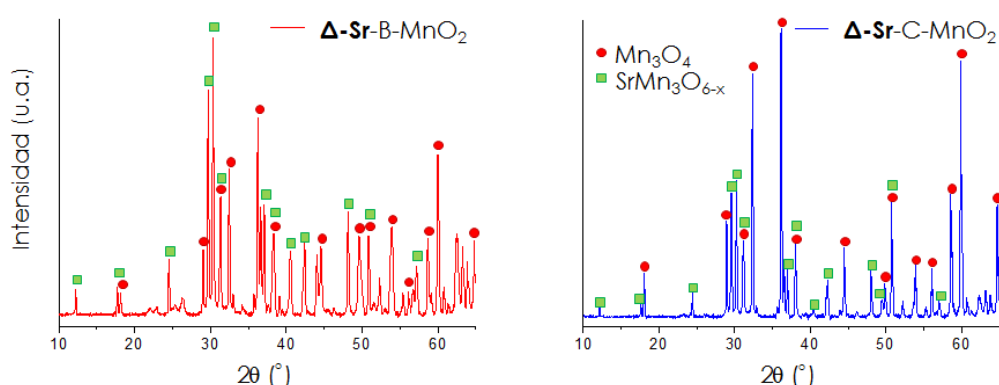
Por último, las muestras obtenidas por intercambio iónico se tratan a 1100 °C durante 6 h al aire.

<sup>30</sup> Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.* **1976**, A32, 751.



**Figura V.5.23.** Análisis EDS para las muestras correspondientes a la birnesita **(a)** antes y **(b)** después del proceso de intercambio iónico y al criptomelano **(c)** antes y **(d)** después del proceso de intercambio iónico.

En la **figura V.5.24** se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las dos muestras tras el tratamiento térmico. En ambos casos, se obtienen mezclas de fases, pudiendo identificar como fases mayoritarias  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (00-024-0734) y  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  (00-028-1233). No ha sido posible identificar los otros máximos de difracción, de menor intensidad, que aparecen en los difractogramas. Puede deducirse que la extensión con la que se ha producido la sustitución de  $\text{K}^+$  por  $\text{Sr}^{2+}$  es baja, de tal manera que no se alcanza la relación 1 : 1 en  $\text{Sr} : \text{Mn}$  en los precursores y, por tanto, no se obtiene el óxido  $\text{SrMnO}_3$  en ambos casos.



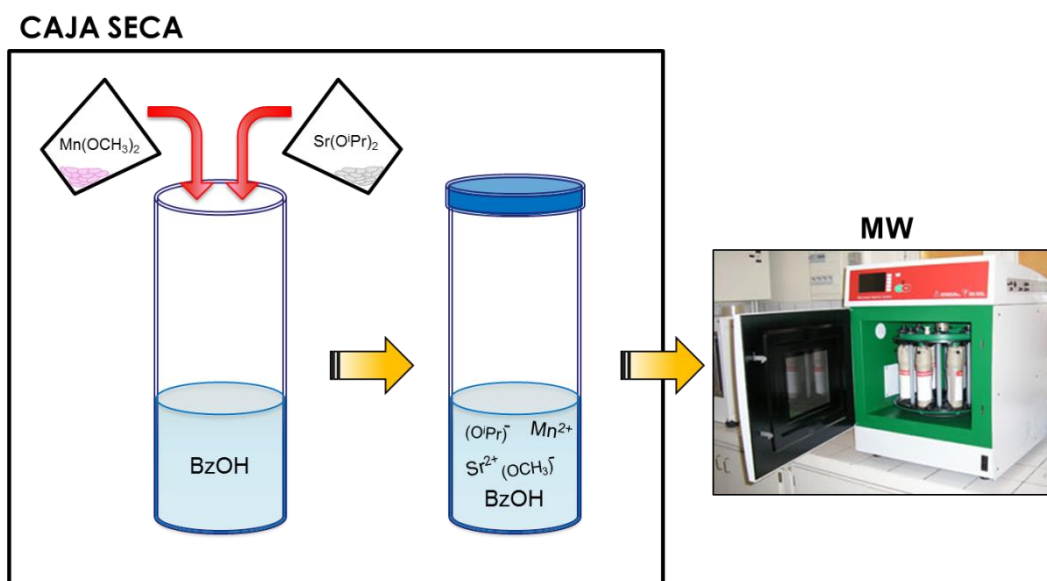
**Figura V.5.24.** Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a **(a)** Sr- $\delta$ -birn y **(b)** Sr- $\alpha$ -cript tras el tratamiento térmico a 1100 °C/ 6 h. Los círculos rojos indican los máximos de difracción correspondientes al óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y los cuadrados verdes a la fase  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$ .

### V.5.4. Síntesis en medios no acuosos

#### A) Síntesis sol-gel asistida por microondas

Uno de los métodos más utilizados es la vía sol-gel no hidrolítica por la que, mediante la reacción de un haluro metálico y un dador de oxígeno, se pueden obtener nanopartículas de óxidos mixtos<sup>31</sup>. Esto es así debido a que se produce el ataque nucleofílico del dador de oxígeno sobre el metal del haluro seguido de la ruptura del enlace C-O del nucleófilo; de esta forma, se obtiene un compuesto con el metal coordinado a los oxígenos y un haluro alquílico cuya estructura depende de la naturaleza del dador de oxígeno. Con objeto de minimizar la formación de productos secundarios de reacción, en lugar de seguir este proceso estándar, nos hemos basado en los trabajos de Niederberger *et al.*<sup>32</sup> y Pinna *et al.*<sup>33</sup>. Los primeros, consiguen preparar nanopartículas de  $\text{SrTiO}_3$  en un solo paso, a partir de Sr metal y un alcóxido de Ti en un medio de alcohol bencílico. Los segundos, utilizan alcóxidos metálicos y otro tipo de precursores para obtener diferentes óxidos mixtos. Ambos autores remarcan la eficacia del uso del alcohol bencílico como disolvente en este tipo de síntesis en un solo paso debido a su interacción con las especies reactivas, a su versatilidad como disolvente y a su capacidad para controlar el tamaño, forma y cristalinidad de las partículas.

El proceso que se ha llevado a cabo para la obtención de  $\text{SrMnO}_3$  se resume en la figura V.5.25.



**Figura V.5.25.** Esquema de reacción de la síntesis sol-gel no hidrolítica asistida por microondas.

Se pesan las cantidades estequiométricas de  $\text{Mn}(\text{OCH}_3)_2$  (Alfa Aesar, 99 %) y  $\text{Sr}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  (Aldrich, 99.9 %) para obtener 0.2 g del óxido  $\text{SrMnO}_3$ . Trabajando en caja seca, se disuelven ambos reactivos en 20 mL de alcohol bencílico (BzOH) con agitación para favorecer la disolución. La mezcla de reacción se vierte en un recipiente de teflón y

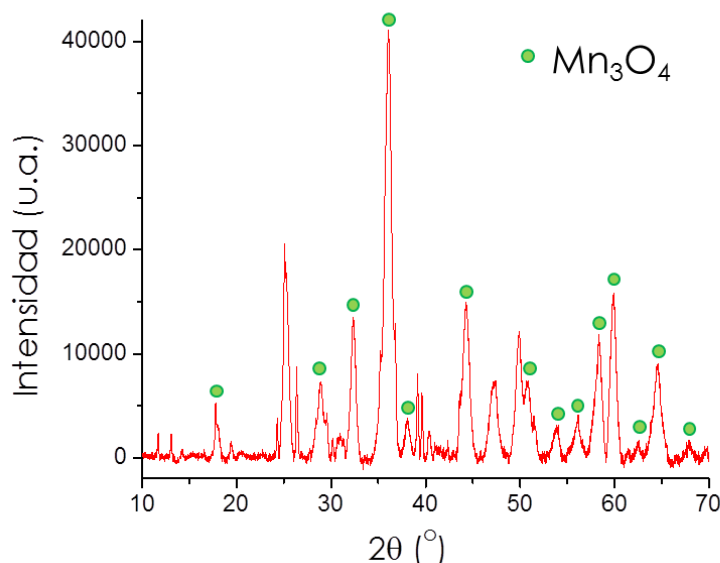
<sup>31</sup> Hay, J. N.; Raval, H. M. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3396-3403.

<sup>32</sup> Niederberger, M.; Garnweitner, G.; Pinna, N.; Antonietti, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (29), 9120-9126.

<sup>33</sup> Pinna, N.; Karmaoui, M.; Willinger, M.-G. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2011**, *57*, 323-329.

éste se introduce, a su vez, en un reactor que se acopla a un horno microondas Anton Parr Multiwave 3000 con sonda de temperatura. La reacción se lleva a cabo a 200 °C con agitación constante durante 30 min y a potencia máxima. Tras el periodo de reacción, se obtiene un polvo marrón que se lava varias veces con etanol y se seca a 40 °C en un horno a vacío.

En el diagrama de difracción de rayos X del producto de reacción (**figura V.5.26**) se puede observar una mezcla de fases. Los máximos marcados con un círculo verde en la figura corresponden al óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Ficha ICDD nº 00-024-0734). No es posible asignar el resto de los máximos a ningún óxido o carbonato de Sr y/o Mn. Puesto que en el medio de reacción los únicos elementos presentes son Sr, Mn, C, O y H, estos máximos podrían corresponder a algún tipo de compuesto metal-orgánico que contenga Sr y/o Mn.

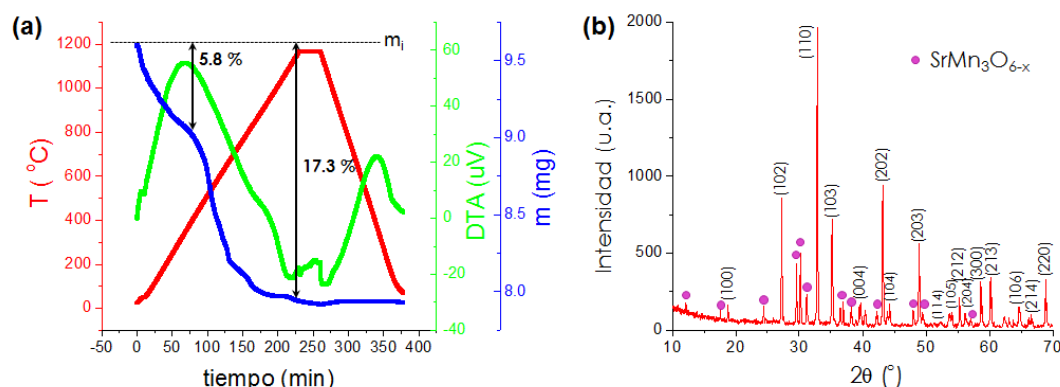


**Figura V.5.26.** Diagrama de difracción de rayos X del producto de reacción sol-gel. Los círculos verdes indican los máximos de difracción correspondientes al  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

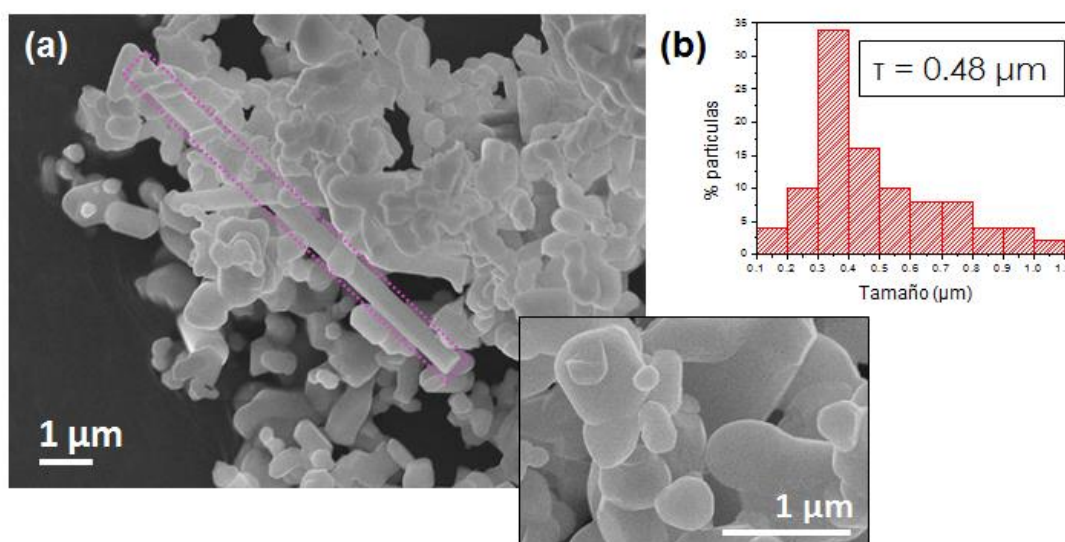
Se ha realizado el estudio termogravimétrico del producto de reacción. La muestra se calienta a 5 °C/min hasta 1150 °C en atmósfera de  $\text{O}_2$  (**figura V.5.27a**). En el rango de temperaturas de 380 – 680 °C se observa un cambio de pendiente que se puede atribuir a la pérdida de materia orgánica. Después de una pérdida total del 17.3 % de la masa inicial se alcanza un “plateau” a partir de 900 °C. El estudio por difracción de rayos X del residuo obtenido (**figura V.5.27b**) revela la presencia de dos fases,  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$ . Esto parece indicar que el precursor obtenido no presenta la relación estequiométrica Sr:Mn adecuada para obtener, por descomposición térmica, una fase pura  $\text{SrMnO}_3$ .

En la **figura V.5.28a** se muestra una micrografía de barrido correspondiente al residuo del ATG, donde se observan dos tipos de partícula: unas redondeadas de tamaño  $\sim 0.2\text{--}1\text{ }\mu\text{m}$  sin forma definida (en alta proporción) que pueden formar agregados de mayor tamaño; y otras partículas alargadas en forma de barra y en muy baja proporción. De los resultados del análisis de éstas últimas por EDS, se han podido asignar como partículas del óxido  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  que, como ya se ha visto en anteriores capítulos, presenta normalmente este tipo de morfología. Para las partículas del primer tipo, de composición Sr:Mn = 1:1, se ha calculado su distribución de tamaño; éstas se encuentran en el rango de tamaños de 0.1—1.1  $\mu\text{m}$  con un tamaño medio de

partícula  $\tau = 0.48 \mu\text{m}$  (**figura V.5.28b**), aunque la mayor fracción de partículas correspondiente a un 70 % de las mismas se encuentra en el rango de tamaños de 0.2-0.6  $\mu\text{m}$ .



**Figura V.5.27.** (a) Termograma (ATG/ATD) del producto de reacción obtenido por síntesis sol-gel asistida por microondas. (b) Diagrama de difracción de rayos X del residuo del TG obtenido a 1150 °C.



**Figura V.5.28.** Micrografía de microscopía electrónica de barrido del residuo del TGA obtenido a 1150 °C. El rectángulo rosa marca partículas con morfología de barra.  $\tau$  indica el tamaño de partícula medio.

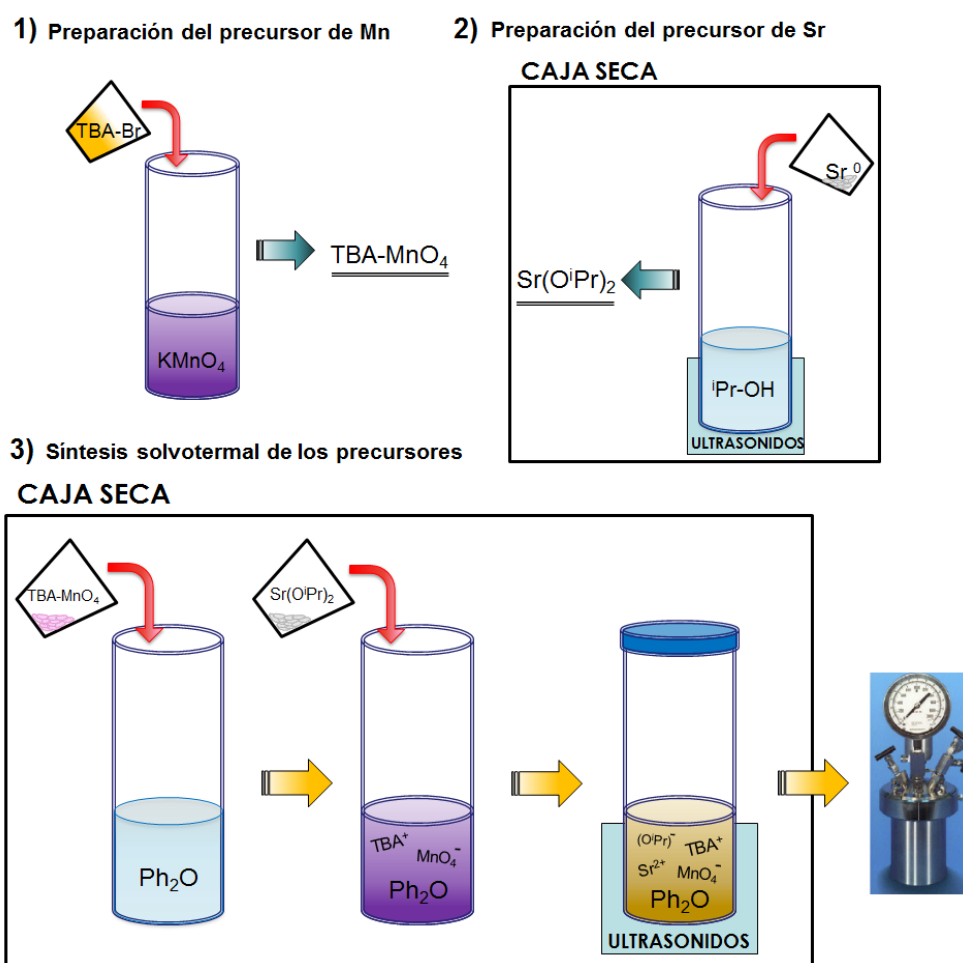
## B) Síntesis solvotermal en medio orgánico

El experimento de síntesis sol-gel asistida por microondas con las condiciones de trabajo descritas, pone de manifiesto que es necesario un tratamiento térmico posterior para obtener el óxido mixto  $\text{SrMnO}_3$ . Además, el hecho de obtener una mezcla de fases como producto final, siendo una de ellas  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  con el Mn en estado de oxidación mixto +3.33 ( $\text{Mn(IV)}/2\text{Mn(III)}$ ) sugiere que, bajo estas condiciones, no se alcanza el estado de oxidación (IV) necesario para estabilizar la fase 4H. Así pues, hemos diseñado otro camino de síntesis teniendo en cuenta dos factores: el uso

## V. El sistema $\text{SrMnO}_3$

de un reactivo de Mn en alto estado de oxidación y de un disolvente menos susceptible a la oxidación.

En cuanto al reactivo de Mn, el  $\text{KMnO}_4$  podría resultar adecuado; sin embargo, descompone en medios orgánicos. Como alternativa, la familia de compuestos  $\text{TAA-MnO}_4$  (TTA = tetraalquilamonio) es conocida por su uso como precursor de nanopartículas de óxidos de Mn mediante reducción de los mismos en medio acuoso mezclado con diferentes alcoholes<sup>34</sup>. Estos compuestos son solubles, en mayor o menor proporción, en medio orgánico preservando el estado de oxidación del Mn(VII). Se ha seleccionado el  $\text{TBA-MnO}_4$  (TBA = tetrabutilamonio) por diferentes motivos: presenta mayor solubilidad que el resto en disolventes orgánicos y, además, el impedimento estérico durante la reacción es mayor y, por tanto, puede evitar el crecimiento de las partículas. El  $\text{TBA-MnO}_4$  es soluble en tetraetilenglicol dimetil éter (tetraglime) y difenil éter ( $\text{Ph}_2\text{O}$ ). Teniendo en cuenta estas consideraciones, hemos diseñado una síntesis en tres pasos que se resume en la **figura V.5.29**:



**Figura V.5.29.** Esquema de trabajo para la preparación de  $\text{SrMnO}_3$  por síntesis solvotermal. **1)** Obtención del precursor  $\text{TBA-MnO}_4$ . **2)** Obtención del precursor  $\text{Sr}(\text{OiPr})_2$ . **3)** Síntesis solvotermal a partir de los precursores obtenidos en los pasos 1) y 2).

En el primer paso, hemos preparado el precursor de Mn(VII),  $\text{TBA-MnO}_4$ , añadiendo gota a gota sobre una disolución acuosa de  $\text{KMnO}_4$  (Aldrich, 99+ %) (3.47mmol) otra

<sup>34</sup> Brock, S. L.; Sanabria, M.; Suib, S. L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7416-7428.

de TBA-Br (Aldrich,  $\geq 98.0\%$ ) (3.87 mmol), hasta que se forma un precipitado violáceo, característico del permanganato. Éste se filtra y se seca a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  en un horno de vacío.

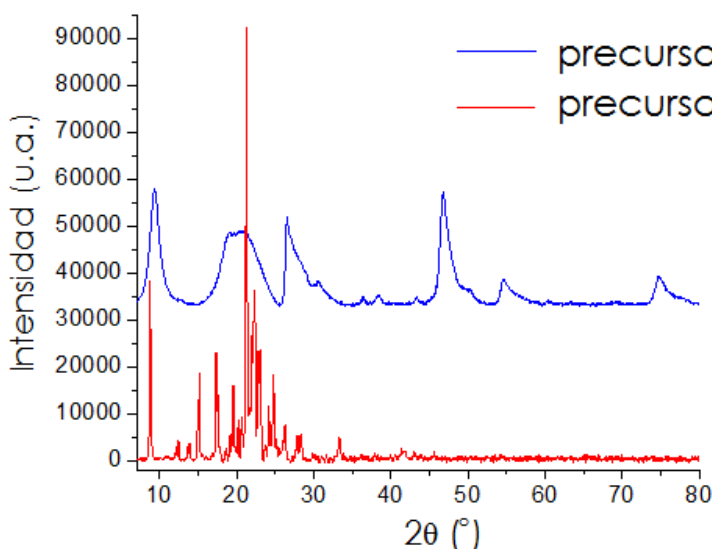
La preparación del precursor de Sr,  $\text{Sr}(\text{OiPr})_2$ , se realiza en una caja seca para evitar así la carbonatación del mismo. Se añaden 0.4 g de Sr metálico a una disolución de alcohol isopropílico y, mediante agitación por ultrasonidos, se produce la formación de un precipitado de color blanco, como corresponde a una sal de Sr. Éste se aísla mediante evaporación del disolvente a vacío.

Los diagramas de difracción de rayos X de ambos precursores preparados se muestran en la **figura V.5.30**.

Según Brock *et al.*<sup>34</sup>, toda la familia  $\text{TAA-MnO}_4$  presenta la misma secuencia de máximos de difracción con ligeras variaciones en el espaciado en función de la cadena alquílica. En concreto para el  $\text{TEA-MnO}_4$  (TEA = tetraetilamonio) estos máximos se encuentran a 17.059, 8.536, 5.697, 4.264, 3.405, 2.504 y  $1.444\text{ \AA}$ , y corresponden a las reflexiones (001), (002), (003), (004), (005), (100) y (110), respectivamente. Sin embargo, no se reconoce esa secuencia en el difractograma obtenido (línea roja, **figura V.5.30**). Tampoco se observan ninguno de los máximos de los reactivos de partida,  $\text{KMnO}_4$  y TBA-Br.

El difractograma del precursor de Sr preparado (línea azul, **figura V.5.30**) presenta cierta similitud con el del metóxido de Sr (00-020-1934) preparado por Lutz *et al.*<sup>35</sup>, que posee una cadena hidrocarbonada de un átomo de C en vez de los tres del isopropóxido, por lo que cabría esperar que se haya obtenido el  $\text{Sr}(\text{OiPr})_2$  deseado.

Sin embargo, como en ningún caso se ha podido realizar una asignación precisa de los máximos de difracción, de aquí en adelante se hará referencia a los productos obtenidos como precursor de Sr y precursor de Mn.



**Figura V.5.30.** Diagramas de difracción de rayos X de los precursores:  $\text{Sr}(\text{OiPr})_2$  (línea azul) y  $\text{TBA-MnO}_4$  (línea roja) preparados para la síntesis solvotermal.

En un último paso, se procede a la síntesis solvotermal a partir de los precursores de Sr y Mn preparados. Se disuelven primero 0.5 g del precursor de Mn en 8 mL de difenil éter

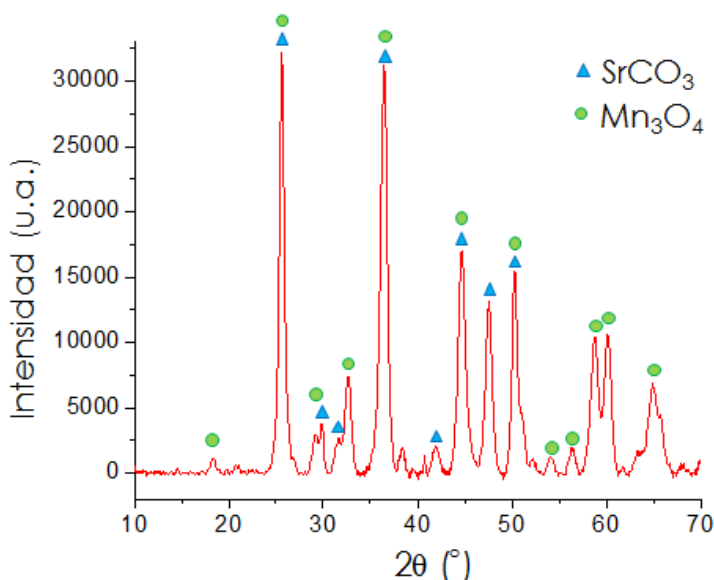
<sup>35</sup> Lutz., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, 353, 207-215.



( $\text{Ph}_2\text{O}$ ) tornándose la disolución hacia un color violáceo. Sobre ésta, se añaden 0.2 g del precursor de Sr y se observa un cambio de color hacia marrón-amarillo debido al proceso de reducción del  $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(II)}$ . Es necesario agitar mediante ultrasonidos para conseguir la completa disolución de todos los reactivos. Por último, se introduce la mezcla de reacción en un vaso de vidrio y éste, a su vez, en un autoclave. Las condiciones de reacción solvothermal son  $220^\circ\text{C}$  durante 72 h.

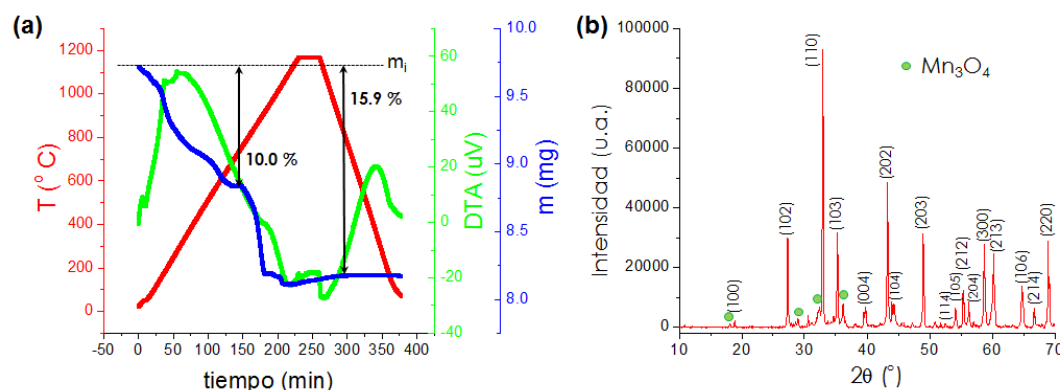
Tras lavar repetidas veces el producto de reacción con etanol y secarlo posteriormente en una estufa a vacío, se obtiene un sólido de color marrón. El diagrama de difracción de rayos X del producto así obtenido se muestra en la **figura V.5.31**.

Los máximos de difracción más intensos corresponden al  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Ficha ICDD nº 00-024-0734) y al  $\text{SrCO}_3$  (Ficha ICDD nº 00-005-0418). No se observa la presencia de reflexiones correspondientes a los reactivos de partida, por lo que los máximos de difracción sin identificar podrían corresponder a compuestos de Sr y/o Mn coordinados con ligandos orgánicos presentes en el medio de reacción.



**Figura V.5.31.** Diagrama de difracción de rayos X del producto de reacción obtenido por síntesis solvothermal en medio difenil éter. Los círculos verdes indican los máximos de difracción correspondientes al  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y los triángulos azules los correspondientes al  $\text{SrCO}_3$ .

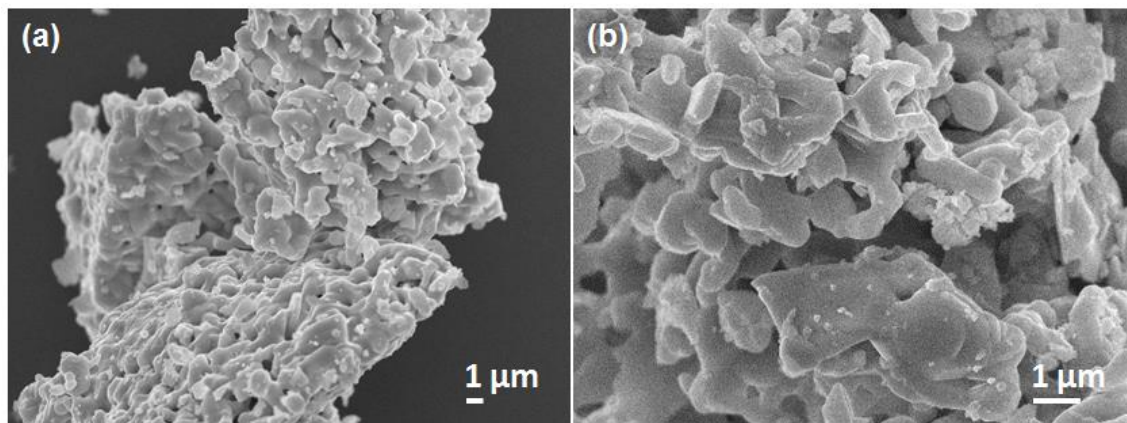
El estudio termogravimétrico de este producto de reacción calentando a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $1150^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{O}_2$  y el diagrama de difracción de rayos X del residuo obtenido se muestran en la **figura V.5.32**.



**Figura V.5.32.** (a) Termograma (ATG/ATD) del producto de reacción obtenido por síntesis solvotermal. (b) Diagrama de difracción de rayos X del residuo del ATG. Los círculos verdes indican los máximos de difracción correspondientes al  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

El termograma de la **figura V.5.32a** muestra que en el rango de temperaturas de 100 a 740 °C, la muestra pierde peso de manera progresiva (10 % pérdida de peso) debido a la pérdida de agua y parte de los carbonatos. Este proceso va acompañado de un máximo en la curva ATD que indica la naturaleza exotérmica del mismo, probablemente debido a la descomposición de la materia orgánica. De 740 a 1040 °C se produce una pérdida de peso muy rápida (5.9 %) que termina en una meseta que se mantiene hasta el final del experimento. El análisis por difracción de rayos X del residuo obtenido (**figura V.5.32b**) indica que se obtiene como fase mayoritaria el óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$ ; sin embargo, también se observa un set de máximos de baja intensidad correspondiente al óxido  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

En la **figura V.5.33** se muestran las micrografías de barrido correspondientes al residuo del termograma anterior. En ellas se observan partículas sin forma definida, con un alto grado de sinterización y tamaños en torno a 0.5-2  $\mu\text{m}$ .



**Figura V.5.33.** Micrografías de barrido del residuo del estudio ATG del producto de reacción obtenido por síntesis solvotermal.

Las síntesis realizadas en medio no acuoso, tanto sol-gel asistida por microondas como solvotermal, no han resultado métodos adecuados para la obtención de nanopartículas del óxido  $\text{SrMnO}_3$  en un solo paso. En ambos casos, ha sido necesario someter el producto de reacción obtenido a un tratamiento térmico a temperaturas cercanas a 1000 °C. De esta manera se consigue obtener la fase deseada, pero siempre acompañada de una fase secundaria,  $\text{SrMn}_3\text{O}_{6-x}$  para la síntesis sol-gel asistida por microondas y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  para la síntesis solvotermal. Además, el tratamiento térmico

## **V. El sistema $\text{SrMnO}_3$**

---

favorece la sinterización de las partículas de  $\text{SrMnO}_3$  que presentan un tamaño  $\geq 0.5$   $\mu\text{m}$ .

### V.5.5. Sales fundidas

El método de las sales fundidas reúne una serie de características únicas ya que se usan sales o hidróxidos metálicos con bajo punto de fusión como medio fundido de reacción. Los tipos de flujo más habituales y sus puntos de fusión se recogen en la **tabla V.5.1**. De esta manera, se realizan síntesis a temperaturas relativamente bajas y en medio líquido en las que, si bien los reactivos son solubles, el producto de reacción es insoluble. Esta combinación de medio líquido de alta viscosidad, que proporciona una rápida difusión de las especies de reacción, junto a la baja temperatura de reacción permite obtener materiales con morfología y tamaño de partícula controlados.

**Tabla V.5.1.** Algunas sustancias utilizadas como flujo y sus puntos de fusión (PF).

FUNDENTE	PF (°C)
KOH/NaOH	170
KOH/LiOH	225
$\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$	109
KCl/LiCl	353
KBr/KOH	203
$\text{KNO}_3$	334
$\text{NaNO}_2$	284

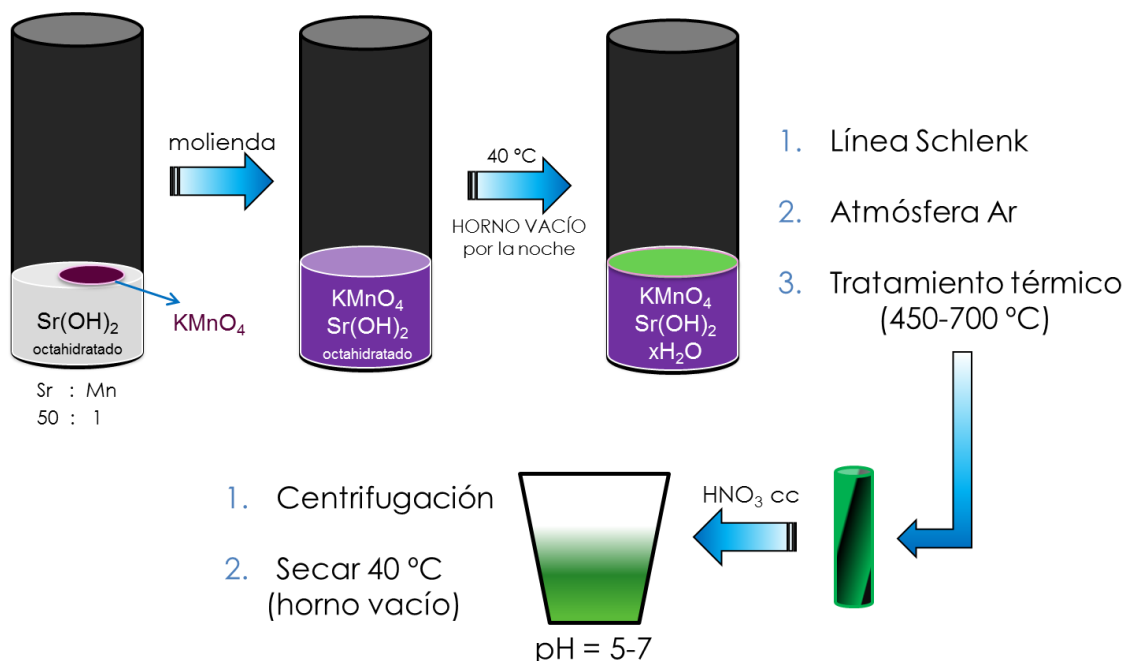
Con este método de reacción, Liu *et al.*<sup>36</sup> prepararon, en un solo paso, diferentes óxidos funcionales nanoestructurados: nanocubos de  $\text{BaTiO}_3$  y  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$  o nanocintas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaMnO}_3$  y  $\text{PbV}_2\text{O}_7$  entre otros, mediante reacción del haluro, sal u óxido metálico correspondiente con una mezcla eutéctica de KOH/NaOH a  $\sim 200^\circ\text{C}$ . También, Luo *et al.*<sup>37</sup> obtuvieron nanopartículas de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  en medio  $\text{KNO}_3$ . Variando la relación molar del  $\text{KNO}_3$  con los nitratos metálicos de partida y la temperatura de síntesis, se puede controlar el tamaño de partícula del producto final.

A diferencia de los trabajos anteriores, en vez de usar una mezcla eutéctica de baja temperatura o una sal (fácil de eliminar) como fundente, utilizaremos el  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  que, aunque presenta mayor punto de fusión (PF.  $535^\circ\text{C}$ , descompone a  $710^\circ\text{C}$ ) que otros posibles fundentes, se puede usar como reactivo y como disolvente a la vez. Esto limita la formación de fases secundarias al no incluir otras especies reactivas en el medio de reacción. Para que el  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  pueda servir como fundente se necesita un alto exceso de este reactivo; así pues, la relación Sr : Mn de los reactivos de partida es de 50 : 1 y, por ello, será necesario incluir una etapa de lavado para eliminar el  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sin reaccionar.

El proceso de síntesis se describe esquemáticamente en la **figura V.5.34**.

<sup>36</sup> Liu, H.; Hu, C.; Wang, Z. L. *Nano Lett.* **2006**, 6 (7), 1535-1540.

<sup>37</sup> Luo, F.; Huang, Y.-H.; Yan, C.-H.; Jiang, S.; Li, X.-H.; Wang, Z.-M.; Liao, C.-S., *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 260, 173-180.



**Figura V.5.34.** Esquema de reacción de la síntesis en medio fundido.

Se mezclan  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 95 %) y  $\text{KMnO}_4$  (Aldrich, 99+ %) en relación molar 50/1. La mezcla de reactivos se homogeneiza mediante molienda mecánica en un molino *Retsch* MM400 (vial hermético de 50 mL, una bola de acero de 62.3 g y 23 mm de diámetro) durante 2 min a 60 Hz. El polvo resultante se deshidrata a 40 °C en un horno de vacío durante 12 h y se introduce en un crisol de carbono vitrificado. Éste se lleva a una línea Schlenk para su tratamiento térmico en el rango de temperaturas de 450 – 700 °C en atmósfera de Ar durante tiempos variables de reacción (1 – 72 h). La línea Schlenk se usa en procesos sintéticos sensibles al aire o a la humedad; consiste en un montaje de dos tubos de vidrio paralelos conectados entre sí mediante varias llaves de tres vías. Uno de estos tubos se conecta a una bomba de vacío y el otro a una fuente de gas inerte (en este caso de Ar). La tercera vía se conecta en este caso a tubos de cuarzo en los que se introducen los crisoles para la síntesis. De esta manera se realizan varios ciclos de vacío/sustitución por Ar para asegurar una síntesis en medio inerte. Sobre los tubos de cuarzo se ajustan mantas eléctricas conectadas a un regulador de temperatura. Una vez finalizado el tratamiento térmico y enfriado el crisol hasta temperatura ambiente, el polvo obtenido se disuelve en agua destilada degasificada y se lava con  $\text{HNO}_3$  concentrado hasta pH~5. El producto final se recupera mediante centrifugación y se seca a 40 °C en un horno de vacío.

En la **tabla V.5.2** se recogen las distintas condiciones de reacción (temperaturas y tiempos) utilizadas para la obtención de nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  por este método.

**Tabla V.5.2.** Condiciones de reacción e identificación de fases por difracción de rayos X de las muestras preparadas por el método de las sales fundidas.

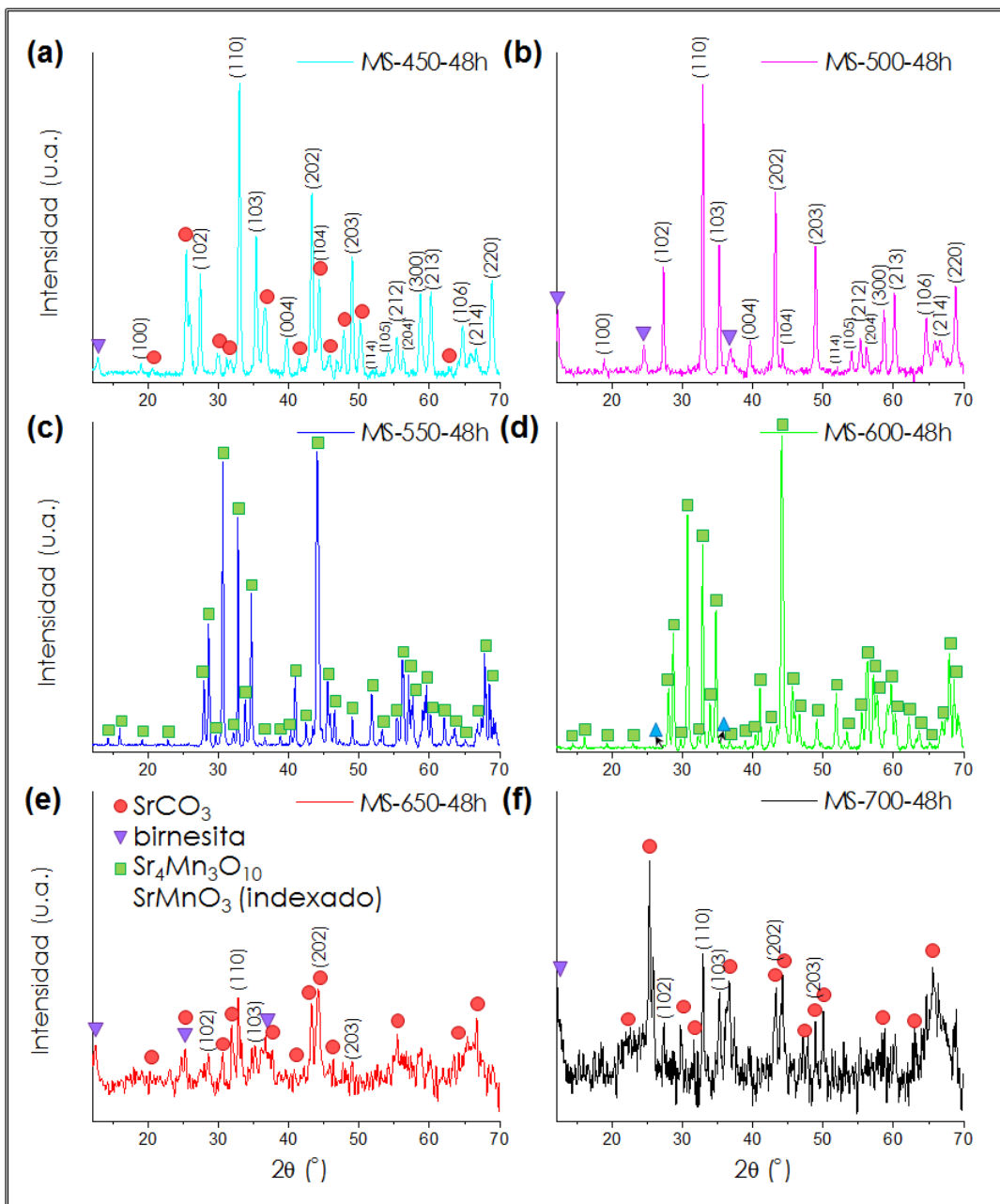
SET	NOMENCLATURA	T (°C)	t (h)	IDENTIFICACIÓN XRD
1	MS-450-2	450	2	$\text{SrCO}_3 + \text{SrMnO}_3 + \text{birnesita}$
	MS-450-11	450	11	$\text{SrCO}_3 + \text{birnesita} + \text{SrMnO}_3$
	MS-450-48	450	48	$\text{SrMnO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{birnesita}$
	MS-450-72	450	72	$\text{SrMnO}_3 + \text{birnesita}$
2	MS-500-2	500	2	$\text{SrCO}_3$
	MS-500-48	500	48	$\text{SrMnO}_3 + \text{birnesita}$
3	MS-550-2	550	2	$\text{SrCO}_3 + \text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10} + \text{SrMnO}_3 + \text{birnesita}$
	MS-550-48	550	48	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$
4	MS-600-1	600	1	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$
	MS-600-2	600	2	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$
	MS-600-11	600	11	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10} + \text{SrMnO}_3$
	MS-600-48	600	48	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10} + \text{SrMnO}_3$
	MS-600-72	600	72	$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10} + \text{SrMnO}_3$
5	MS-650-2	650	2	$\text{SrCO}_3 + \text{mezcla fases Sr-Mn}$
	MS-650-48	650	48	$\text{SrCO}_3 + \text{SrMnO}_3 + \text{birnesita}$
6	MS-700-2	700	2	amorfo
	MS-700-48	700	48	$\text{SrCO}_3 + \text{SrMnO}_3 + \text{birnesita}$

birnesita  $\rightarrow \text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  (Ficha ICDD nº 00-043-1456).

En la **figura V.5.35** se muestran los diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas a diferentes temperaturas de síntesis para un tiempo de 48 h de reacción.

A temperaturas entre 450-500 °C (**figura V.5.35a y b**) se estabiliza preferentemente la fase  $\text{SrMnO}_3$  aunque siempre acompañada de fases secundarias; sin embargo, en el rango de temperatura de 550-600 °C (**figura V.5.35c y d**) se estabiliza, como fase mayoritaria, el óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Este óxido, isoestructural con el haluro  $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{F}_{10}$ , cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial  $\text{Cmca}^{38}$  ( $a = 5.48 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.47 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.53 \text{ \AA}$ ). El capítulo VI de esta memoria se dedica al estudio detallado de esta fase.

<sup>38</sup> Rossell, H. J.; Goodman, P.; Bulcock, S.; March, R. H.; Kennedy, S. J.; White, T. J.; Lincoln, F. J.; Murray, K. S. *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 205-217.



**Figura V.5.35.** Diagramas de difracción de rayos X de las muestras preparadas a distinta temperatura para 48 h de reacción. **(a)** 450 °C, **(b)** 500 °C, **(c)** 550 °C, **(d)** 600 °C, **(e)** 650 °C y **(f)** 700 °C.

Por último, los diagramas de difracción de rayos X de los experimentos realizados a 650 y 700 °C (**figura V.5.35e y f**) corresponden a una mezcla de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  y  $4\text{H-SrMnO}_3$ .

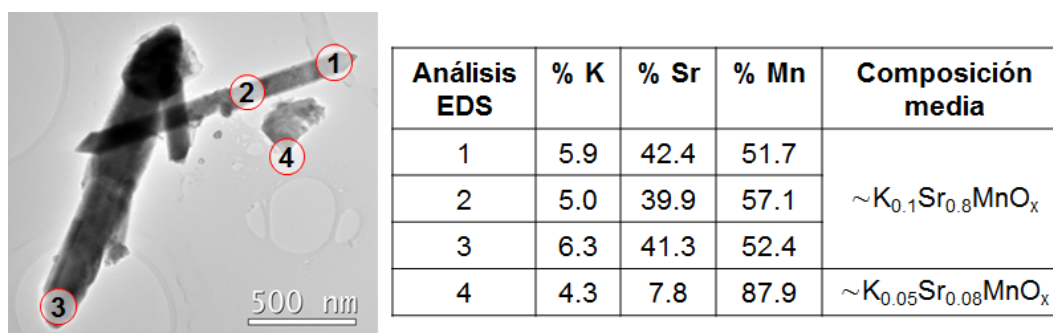
Del conjunto de los resultados anteriores, se propone el rango de temperaturas entre 400-600 °C como el más adecuado para preparar óxidos del sistema Sr-Mn por este método de síntesis. A 450 °C, independientemente del tiempo de reacción, siempre se obtiene la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  ya sea como producto mayoritario o minoritario. La proporción de esta fase aumenta al aumentar el tiempo de reacción, pero nunca se obtiene pura. A 600 °C, la fase mayoritaria es el óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ , que aparece como



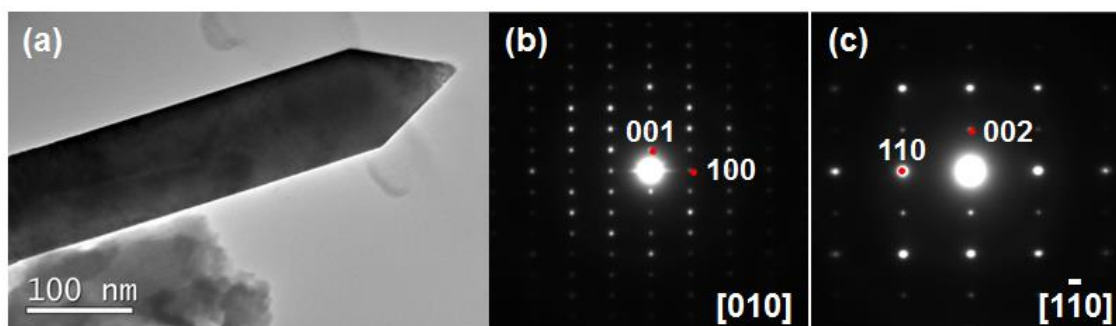
única fase para tiempos de reacción  $t < 11$  h. Para tiempos más largos aparece como impureza, aunque en muy baja proporción, el óxido  $\text{SrMnO}_3$ .

Hemos realizado la caracterización estructural de la muestra **MS-500-48**, que es mayoritariamente  $4\text{H-SrMnO}_3$ . En la **figura V.5.36**, se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión adquirida a bajos aumentos. En ella se distinguen dos tipos de partículas, unas con forma alargada y acabadas en punta de tamaño variable entre 40 – 200 nm de espesor y 0.2 – 1.5  $\mu\text{m}$  de longitud que presentan una composición media  $\text{K}_{0.1}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_x$ . Las otras, más pequeñas y en forma de lámina, presentan un tamaño de  $\sim 150 - 200$  nm y composición próxima a  $\text{K}_{0.05}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_x$  y estructura tipo birnesita.

La **figura V.5.37** muestra los diagramas SAED de una de las partículas con morfología alargada que corresponden a los ejes de zona  $[010]$  y  $[1-10]$  del tipo 4H de la fase  $\text{SrMnO}_3$  (**figura V.5.38b y c**).



**Figura V.5.36.** Imagen adquirida por microscopía electrónica de transmisión a bajos aumentos de la muestra MS-500-48. La tabla recoge los resultados del análisis composicional por EDS de varias zonas de las partículas.



**Figura V.5.37.** (a) Imagen adquirida por microscopía electrónica de transmisión de una de las partículas alargadas de la muestra MS-500-48. Diagramas de difracción de electrones a lo largo de los ejes de zona (b)  $[010]$  y (c)  $[1-10]$  correspondientes a la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$ .

En resumen, por el método de las sales fundidas se ha conseguido obtener partículas del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  con morfología de bipirámide hexagonal junto a partículas de tamaño y forma variable. Asimismo, aunque en menor proporción, se han detectado también partículas de la fase  $\text{K}_{0.05}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_x$  tipo birnesita.



### V.5.6. Conclusiones

La **tabla V.5.3** recoge los resultados más significativos obtenidos en la síntesis del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  por diferentes métodos de preparación.

**Tabla V.5.3.** Resumen de la obtención de nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  por diferentes métodos de preparación.

MÉTODO DE SÍNTESIS			NP's	MONODISPERSAS	FASE PURA
Molienda mecánica	Directa de reactivos <sup>1</sup>		-	-	
	Secundaria	Cerámico	Sí	No	Sí
		Copptación	Sí	No	Sí
Pirólisis de un aerosol <sup>2</sup>			Sí	No	No
Intercambio iónico			-	-	-
Síntesis en medio no acuoso	Sol-gel asistida por microondas <sup>3</sup>		No	No	No
	Sínt. solvotermal		No	No	No
Sales fundidas			Sí	No	No

<sup>1</sup> Tratamiento térmico posterior a 950 °C

<sup>2</sup> Tratamiento térmico posterior a 850 °C

<sup>3</sup> Tratamiento térmico posterior a 1150 °C

- Por **molienda mecánica** directa de reactivos no se alcanza la energía necesaria para que tenga lugar la reacción (en las condiciones experimentales utilizadas). Sin embargo, **moliendo la fase  $4\text{H-SrMnO}_3$  preparada previamente**, sí se han obtenido nanopartículas. La molienda del óxido  $\text{SrMnO}_3$  preparado por el **método cerámico** (tamaño medio de partícula:  $\tau = 2.6 \mu\text{m}$ ) no es lo suficientemente homogénea como para que las partículas molidas presenten tamaño dentro de la nanoescala ( $< 100 \text{ nm}$ ). El aumento del tiempo de molienda da lugar a la descomposición parcial de la fase, formándose  $\text{SrCO}_3$ .
- Si el óxido de partida se prepara por **coprecipitación de sales metálicas** (tamaño medio de partícula:  $\tau = 0.5 \mu\text{m}$ ) se obtienen nanopartículas de las que, aproximadamente un 90 %, presentan un tamaño inferior a 250 nm. Sin embargo, el tamaño de partícula nunca llega a ser homogéneo antes de que la muestra empiece a descomponer.
- Con el método de **pirólisis de un aerosol** también se ha conseguido preparar el óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$  con tamaño de partícula dentro de la nanoescala; no obstante, el alto grado de sinterización de las partículas hace que la distribución de tamaño sea muy dispersa y, de nuevo, no se ha podido evitar la formación de fases secundarias.
- En un nuevo intento de obtener precursores con tamaño de partícula reducido, se prepararon dos óxidos de Mn con estructura abierta (criptomelano y birnesita) para obtener  $4\text{H-SrMnO}_3$  mediante **intercambio iónico**. No se ha conseguido que el proceso de intercambio se diera con un rendimiento suficiente como para obtener fases con una relación estequiométrica  $\text{Sr:Mn}=1:1$ .

- Las **síntesis en medios no acuosos** han resultado poco exitosas en cuanto a la obtención del óxido  $4\text{H-SrMnO}_3$ . Tanto por síntesis sol-gel asistida por microondas, como por síntesis solvotermal, ha sido necesario someter los productos de reacción a tratamientos térmicos posteriores para estabilizar la fase buscada. La elevada temperatura de tratamiento térmico favorece la sinterización de las partículas en mayor o menor grado e imposibilita la obtención de nanopartículas.
- Por el método de las **sales fundidas** se obtienen nanopartículas con forma de prisma hexagonal biapicado a una temperatura moderada (450-500 °C). Sin embargo, no ha sido posible aislar la fase pura en estas condiciones.

## VI. El sistema $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$

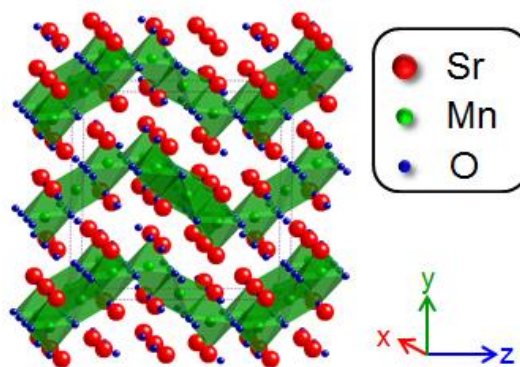


## VI.1. Introducción

Todos los intentos de preparar esta fase en atmósfera de oxígeno o aire conducen a la formación de un oxicarbonato, de composición  $\text{Sr}_5\text{Mn}_4\text{CO}_3\text{O}_{10}$ <sup>1</sup>, de estructura relacionada con la de la perovskita. La excepcional estabilidad de este compuesto dificulta la obtención del óxido laminar libre de carbonatos,  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .

En la década de los 90 se publican dos trabajos referentes a la síntesis de este óxido. Fabry *et al.*<sup>2</sup> obtienen monocristales de un óxido, de composición  $\text{Sr}_4\text{Mn}_{2.96}\text{Pt}_{0.04}\text{O}_{10}$  y libre de carbonatos, en el que el Mn está parcialmente sustituido por el Pt del crisol en el que se lleva a cabo la experiencia. Posteriormente, aunque no pura, Rossell *et al.*<sup>3</sup> obtienen, por el método cerámico, el óxido de composición  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Además, llevan a cabo la determinación estructural de esta fase mediante el uso de diferentes técnicas difractométricas (DRX, DN y DE).

Desde un punto de vista estructural, la relación catiónica 4:3, generalmente, estabiliza el término  $n=3$  de la bien conocida familia de compuestos Ruddlesden and Popper<sup>4</sup> de fórmula general  $\text{A}_{n+1}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ , siendo  $n$  el número de bloques perovskita cúbica  $\text{AMnO}_3$  que intercrecen con una capa AO tipo NaCl, a lo largo del eje  $c$  de la estructura. Un óxido perteneciente a esta familia es el  $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ <sup>5</sup>. Sin embargo, cuando las posiciones A de la estructura están ocupadas por Sr y/o Ba, se estabiliza un tipo estructural mucho menos frecuente, el  $\text{Cs}_4\text{Ni}_4\text{F}_{10}$ <sup>6</sup>. Como se ha explicado en el **capítulo II** de esta memoria, esta estructura puede describirse a partir de bloques  $[\text{Mn}_3\text{O}_{12}]$  formados por tres octaedros  $\text{MnO}_6$  que comparten caras, conectados entre sí por vértices dando lugar a láminas corrugadas perpendiculares al eje  $b$  de la estructura (**figura VI.1.1**).



**Figura VI.1.1.** Representación estructural del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .

N. Floros *et al.*<sup>7</sup> llevan a cabo un detallado análisis estructural de este óxido estableciendo la estrecha relación con el politipo 9R- $\text{BaMnO}_3$  (también descrita en el **capítulo II**). El estudio de la fase por HREM muestra la presencia de defectos extensos debidos a planos de cizalladura cristalográfica (CS) en la dirección (001) de la estructura. Esta característica microestructural sugiere la posible existencia de otros términos de esta serie. De hecho, posteriormente se han estabilizado otras fases de Mn con características estructurales análogas que dan lugar a la serie homóloga de

<sup>1</sup> Caignaert, V.; Domengès, B.; Raveau, B. *J. Solid State Chem.* **1995**, 120, 279-289.

<sup>2</sup> Fabry, J.; Hybler, J.; Jiráček, Z.; Jurek, K.; Malý, K.; Nevřiva, M.; Petříček, V. *J. Solid State Chem.* **1988**, 73, 520-523.

<sup>3</sup> Rossell, H. J.; Goodman, P.; Bulcock, S.; March, R. H.; Kennedy, S. J.; White, T. J.; Lincoln, F. J.; Murray, K. S. *Aust. J. Chem.* **1996**, 49, 205-217.

<sup>4</sup> Ruddlesden, S. N.; Popper, P. *Acta Cryst.* **1958**, 11, 54-55.

<sup>5</sup> Lago, J.; Battle, P. D.; Rosseinsky, M. *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, 12, 2505-2524.

<sup>6</sup> Schmidt, R. E.; Pebler, J.; Babel, D. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1992**, 29, 679-690.

<sup>7</sup> Floros, N.; Hervieu, M.; van Tendeloo, G.; Michel, C.; Maignan, A.; Raveau, B. *Solid State Sci.* **2000**, 2, 1-9.



fórmula general  $\text{A}_{2n}\text{Mn}_{2n-1}\text{O}_{6n-2}$ <sup>8</sup>. Las unidades estructurales  $[\text{Mn}_{2n-1}\text{O}_{6n}]$  están formadas por  $(2n-1)$  octaedros  $\text{MnO}_6$  que comparten caras conectados bidimensionalmente dando lugar a láminas perpendiculares al eje b. El óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  corresponde al término  $n=2$  de esta serie. Además, en el sistema A-Mn-O (A= Sr y/o Ba) han podido estabilizarse los términos  $n=1, 3, \infty$ )<sup>9,10</sup>.

La caracterización magnética de este compuesto ha sido llevada a cabo por distintos autores<sup>7,11,12</sup> poniendo de manifiesto la presencia de un orden tridimensional AFM a largo alcance, por debajo de la temperatura de Néel (67 K). Asimismo, a 160 K la curva de magnetización versus temperatura muestra un máximo muy ancho característico de un orden bidimensional AFM que se establece a corto alcance.

Todos los trabajos publicados hasta el momento hacen referencia al óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  con tamaño de partícula micrométrico; en la mayor parte de ellos la fase aparece acompañada de distintas impurezas.

En este capítulo, presentamos los resultados obtenidos en la síntesis de nanopartículas  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  preparadas por un método de química suave en medio fundido, así como una detallada caracterización textural y microestructural de las mismas. El estudio conjunto por microscopía electrónica y técnicas asociadas, proporciona la primera evidencia de un mecanismo de crecimiento orientado ("*oriented attachment*", OA) de partículas en un medio fundido de sales inorgánicas.

---

<sup>8</sup> Dussarrat, C. *Solid State Ionics* **1998**, 108, 165-173.

<sup>9</sup> Boulahya, K.; Parras, M.; González-Calbet, J. M.; Martínez J. L. *Chem. Mat.* **2002**, 14(10), 4006-4008.

<sup>10</sup> Bouloux, J. -C.; Soubeyroux, J. -L.; Le Flem, G.; Hagenguller, P. J. *Solid State Chem.* **1981**, 38, 34-39.

<sup>11</sup> Tang, Y. -K.; Ma, X.; Kou, Z. -Q.; Sun, Y. ; Di, N. -L.; Cheng, Z. -H.; Li, Q. -A. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 132403.

<sup>12</sup> Sannigrahi, J.; Chattopadhyay, S.; Bhattacharyya, A.; Giri, S.; Majumdar, S.; Venkateshwarlu, D.; Ganesan, V. J. *Phys.: Condens. Matter* **2015**, 27, 056001.

## VI.2. Preparación de nanoplaquetas $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Mecanismo de crecimiento. Caracterización microestructural a escala atómica

Este capítulo aborda la preparación del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  por el método de sales fundidas a partir de  $\text{KMnO}_4$  (precursor de Mn) y  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  (precursor de Sr y disolvente) a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de Ar (proceso descrito en el capítulo V.5.5, pág. 161).

Se ha realizado un estudio detallado de la morfología, de la microestructura de las nanopartículas obtenidas y del mecanismo de crecimiento de las mismas.

Mi contribución en el trabajo que se presenta en el siguiente apartado, ha consistido en la síntesis y caracterización morfológica y microestructural de las nano-plaquetas de composición  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .

## VI.2.1. “Unravelling oriented attachment in non-conventional solvents by analytical electron microscopy: electrocatalytic multicationic oxide mesocrystals”

10/5/2015

Nature Materials



manuscript tracking system



tracking system home

author instructions

reviewer instructions



help

tips

logout

journal home

### Detailed Status Information

<b>Manuscript #</b>	<a href="#">NM15051431A</a>
<b>Current Revision #</b>	1
<b>Other Version</b>	<a href="#">NM15051431</a>
<b>Submission Date</b>	24th August 15
<b>Current Stage</b>	Manuscript under consideration
<b>Title</b>	Unravelling oriented attachment in non-conventional solvents by analytical electron microscopy: electrocatalytic multicationic oxide mesocrystals
<b>Manuscript Type</b>	Article
<b>Corresponding Author</b>	Dr. David Portehault (david.portehault@upmc.fr) (Chimie de la Matière Condensée de Paris)
<b>Contributing Authors</b>	Ms. Irma Noemi González-Jiménez , Dr. Almudena Torres-Pardo , Mr. Simon Rano , Dr. Ha Le Thi NGoc , Prof. Christel Laberty-Robert , Dr. Juan Hernández Garrido , Prof. José Calvino Gamez , Prof. Marina Parras , Prof. Áurea Varela , Dr. José González-Calbet , Dr. Clément Sanchez
<b>Authorship</b>	Yes
<b>Abstract</b>	Oriented attachment of nanoparticles in aqueous and organic suspensions is one of the main non-classical crystallization mechanisms highlighted during the last 15 years. However it has never been observed in high temperature inorganic molten salts which play a predominant role in the formation of igneous rocks and emerge as green solvents for the design of new nanomaterials. Herein we use aberration-corrected scanning transmission electron microscopy and tomography to evidence and monitor oriented attachment during the growth in molten salts of original multicationic strontium manganese oxide mesocrystals. The extension to other compounds like perovskites shows that this growth mechanism yields unreported nanoparticle morphologies that result in high electrocatalytic activity towards oxygen reduction in aqueous electrolytes. We propose a novel reaction pathway to account for facet-selectivity of oriented attachment in molten salts, by considering the chemical polarization of facets followed by surface recognition. Such understanding of growth mechanisms might appear as paramount in geological processes and for the design of a wide range of new multicationic oxide nanomaterials, unattainable in common aqueous and organic media.
<b>Subject Terms</b>	Physical sciences/Materials science/Nanoscale materials Physical sciences/Chemistry/Materials chemistry
<b>Show Author Information</b>	Allow Reviewers to see Author information.
<b>Competing Financial Interest</b>	There is <b>NO</b> Competing Interest.
<b>Applicable Funding Source</b>	No Applicable Funding

Stage	Start Date	End Date	Approximate Duration
Manuscript under consideration	24th August 15		
Manuscript submitted	24th August 15		
Submission in process	24th August 15		



tracking system home | author instructions | reviewer instructions | help | tips | logout | journal home | terms of use

**Unravelling oriented attachment in non-conventional solvents by analytical electron microscopy: electrocatalytic multicationic oxide mesocrystals**

Irma N. González-Jiménez,<sup>1</sup> Almudena Torres-Pardo,<sup>1,2</sup> Simon Rano,<sup>3</sup> Ha Le Thi Ngoc,<sup>3</sup> Christel Laberty-Robert,<sup>3</sup> Juan Carlos Hernández-Garrido,<sup>4</sup> José J. Calvino,<sup>4</sup> Marina Parras,<sup>1,\*</sup> Áurea Varela,<sup>1</sup> José M. González-Calbet,<sup>1,5</sup> Clément Sanchez,<sup>3</sup> David Portehault<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain,

<sup>2</sup> CEI Campus Moncloa, UCM-UPM, Madrid, Spain,

<sup>3</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France,

<sup>4</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro S/N, Puerto Real 11510 (Cádiz), Spain,

<sup>5</sup> Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

\*Correspondence to: [david.portehault@upmc.fr](mailto:david.portehault@upmc.fr), [mparras@quim.ucm.es](mailto:mparras@quim.ucm.es)

**One Sentence Summary:** An original crystallization mechanism by self-assembly in molten salts via facet-selective oriented attachment is shown to generate specific morphologies at the nanoscale and to enable novel functional nanomaterials design towards energy-related electrocatalysis.

**ABSTRACT**

Oriented attachment of nanoparticles in aqueous and organic suspensions is one of the main non-classical crystallization mechanisms highlighted during the last 15 years. However it has never been observed in high temperature inorganic molten salts which play a predominant role in the formation of igneous rocks and emerge as green solvents for the design of new nanomaterials. Herein we use aberration-corrected scanning transmission electron microscopy and tomography to evidence and monitor oriented attachment during the growth in molten salts of original multicationic strontium manganese oxide mesocrystals. The extension to other compounds like perovskites shows that this growth mechanism yields unreported nanoparticle morphologies that result in high electrocatalytic activity towards oxygen reduction in aqueous electrolytes. We propose a novel reaction pathway to account for facet-selectivity of oriented attachment in molten salts, by considering the chemical polarization of facets followed by surface recognition. Such understanding of growth mechanisms might appear as paramount in geological processes and for the design of a wide range of new multicationic oxide nanomaterials, unattainable in common aqueous and organic media.

**MAIN TEXT**

Crystal growth in solution is now recognized to occur through two main categories of mechanisms: aggregation of atoms onto preformed nuclei or attachment and coalescence of nanoparticles or clusters.<sup>1</sup> The latter has been coined as “non-classical crystallization” and plays a major role in biomineralization,<sup>2-4</sup> geochemistry<sup>2</sup> and synthesis of artificial functional materials.<sup>5,6</sup> When the primary particles are crystalline and aggregate in an epitaxial way so that the secondary objects behave as single crystals, then the mechanism is termed oriented attachment (OA).<sup>7</sup> Challenging approaches unveiled the detailed pathways of non-classical crystallization at the nanoscale<sup>3,8,9</sup> for metals,<sup>8</sup> binary oxides,<sup>7</sup> chalcogenides<sup>5</sup> and polyanionics like carbonates.<sup>3</sup> Evidences of OA in the growth of multicationic oxides are scarcer,<sup>10,11</sup> despite their relevance for advanced functionality. A second more fundamental limitation to the current studies is their confinement to aqueous<sup>7,10,11</sup> and organic solvents.<sup>12</sup> Indeed, ionic solvents have been mainly ignored by OA investigations.<sup>10,13</sup> High temperature inorganic molten salts (HTIMS) are involved in many geochemical processes including crystallization of igneous rocks.<sup>14</sup> These media also appear today as solvents for the synthesis of novel nanostructured materials because they provide access to a temperature range (~400-1000 °C) unusual for liquid phase syntheses.<sup>15,16</sup> However, investigations of crystallization processes in HTIMS are limited because of the high temperatures involved (>400 °C). In addition, the possible occurrence of OA in these media has not been examined thoroughly. Answering this question may have strong repercussions on the understanding of rock formation and on the design of new materials that are not accessible in conventional solvents. For instance, regioselectivity of OA on specific facets of primary particles has been explained from a thermodynamic view-point by global surface energy reduction where Coulombic interactions are the driving force.<sup>17</sup> From the view-point of kinetics,



an energy barrier hinders OA on given facets when these are selectively bound by surface ligands (or solvent molecules)<sup>5,7,18</sup> or when they hold high surface charge that results in strong electrostatic repulsions in water when the Debye length is large.<sup>17,19</sup> If relevant, molten salts may mediate OA differently: they are intrinsically ionizing and dissociative solvents, so that oxide surfaces may be predominantly ionized as in water, but electrostatic interparticle interactions are strongly screened in these purely ionic media. Consequently, a novel pathway may be necessary to explain face-selective OA in HTIMS.

Herein we develop a methodology based on scanning transmission electron microscopy (STEM) that yields direct chemical information down to the atomic scale with low dose by analytical STEM<sup>20–23</sup>, which provides the first evidence of oriented attachment in inorganic molten salts. We choose as case studies a strontium manganese oxide, which to our knowledge has not been obtained before with nanoscale dimensions. We also show that the range of targeted nanomaterials can be broadened, by focusing on a lanthanum strontium manganese perovskite, known to exhibit colossal magnetoresistance and electrocatalytic activity towards the oxygen reduction reaction (ORR), and which has not been reported as nanoparticles with well-defined facets. We propose a molten salts-specific pathway based on the chemical polarization of particles faces and surface recognition to account for the surprising additive-free regioselectivity of OA in inorganic molten salts. This process yields unusually faceted nanoparticle morphologies. We show that perovskite nanocubes are promising precious metal-free electrocatalysts for the ORR involved in proton exchange membrane fuel cells and environmentally-friendly aqueous metal-air batteries.<sup>24,25</sup>

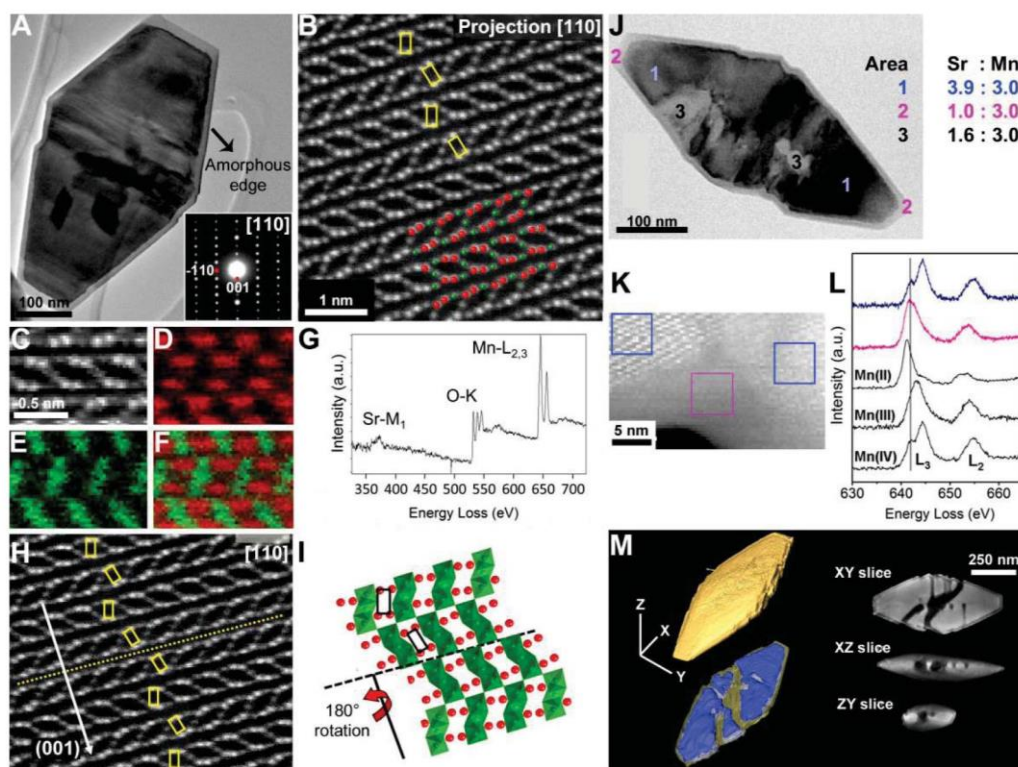
$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoparticles are synthesized under argon for 72 h, from potassium permanganate, the manganese precursor, and liquid strontium hydroxide, the Sr source and the



solvent. The temperature is fixed at 600 °C, much below the typical melting point of such multicationic oxides, so that the particle formation originates from a chemical reaction and not from solidification of the melt. After cooling down, the excess salt is eliminated by washing with diluted nitric acid until the supernatant reaches pH~5.

X-ray diffraction (**Figure S1**) shows that the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  phase is dispersed into  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  in the crude final reaction medium.  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  is obtained as a pure compound after washing. TEM reveals crystalline nanoplatelets with a hexagonal basal face and an amorphous shell (**Figure 1A**). The SAED pattern of the crystalline area can be indexed along the [110] zone axis. Further characterization has been performed by atomic resolution high-angle annular dark-field imaging (HAADF) in the STEM mode of a microscope with aberration-correction in the probe. HAADF images are sensitive to the atomic number. Sr ( $Z=38$ ) and Mn ( $Z=25$ ) atomic columns are clearly differentiated (**Figure 1B**) and directly illustrate the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  structure, where Mn and Sr are 6- and 10-fold coordinated, respectively. The cationic distribution in the crystalline areas has been analyzed by monitoring simultaneously the Sr and Mn energy regions in electron energy loss spectroscopy (EELS) chemical mapping with atomic resolution (**Figure 1C-G**). Sr and Mn distributions are confirmed, with Mn octahedra trimers showing alternating orientations along the [001] direction. Noteworthy, (001) twinning occurs within the central part of the nanoparticles (**Figures S2 and 1H**) and can be described as the result of a 180° rotation along the  $c$  axis (**Figure 1I**). Local chemical analysis has been performed to identify the amorphous component, mostly localized on the particle edges. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (**Figure 1J**) on these amorphous areas shows a decrease in the Sr:Mn ratio, pointing out a depletion of the Sr cations, while EELS (**Figure 1K-L**) indicates concomitant partial reduction of  $\text{Mn}^{4+}$  for charge compensation (**Figure S3 and Table S1**). The corresponding amorphous

oxide can be precisely located by STEM-HAADF electron tomography coupled to contrast analysis. 3D reconstructions (**Figure 1M** and **Movie S1**) and scanning electron microscopy (**Figure S3**) show that the platelets are not flat but slightly oblong with thicknesses of 200 nm at the center and 40 nm at the edge. The maximum tilt angle used for the 3D reconstruction is  $76^\circ$ . The corresponding missing wedge (See the Methods section) may introduce an elongation in the z-direction transversal to the platelet of maximum 1.19 in the central part of the particles, so that the thickness of the platelets at the center is comprised between 170 and 200 nm, which still complies with the oblong morphology.



**Figure 1. Structural and chemical information on  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoparticles by TEM.** (A) TEM image of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelet. Inset: SAED pattern along the  $[110]$  zone axis. (B) Atomically-resolved Z-contrast HAADF image. The structural model is superimposed with Sr (red) and Mn (green) atom columns. Yellow squares symbolize face-sharing Mn octahedra trimers. (C) HAADF images acquired simultaneously with the EELS signal. (D) Sr- $\text{M}_1$ , (E) Mn- $\text{L}_{2,3}$ , (F) Sr and Mn chemical maps. (G) EELS spectrum obtained by integrating the signal from (C). (H) HAADF image showing a defect modelled in (I). (J) EDS analysis (mole ratios) of

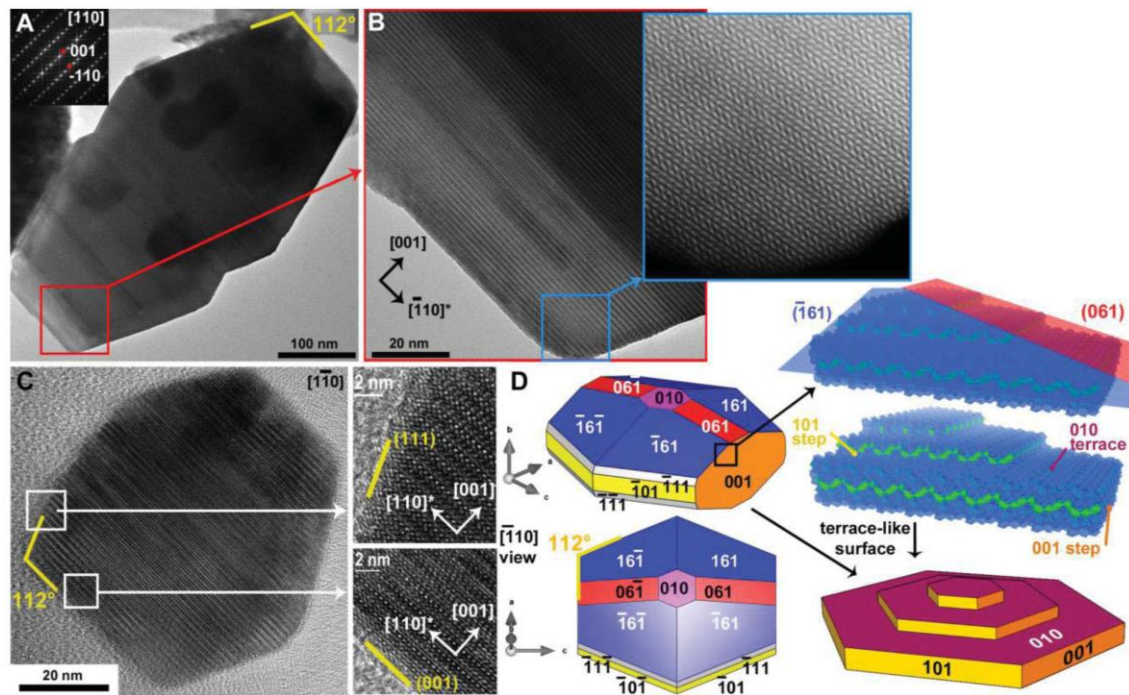
different crystalline (1) and amorphous (2,3) areas of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelet. Chemical information on the edge of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  particle: (K) HAADF signal acquired simultaneously with the Mn and Sr EELS signals. (L) High energy resolution Mn- $L_{2,3}$  EELS signals of the crystalline and amorphous regions (blue and purple squares in K, respectively). Mn(IV), Mn(III) and Mn(II) reference spectra are shown (black line). (M) HAADF electron tomography: topological reconstruction; orthoslices where dark areas show amorphous regions; reconstruction highlighting crystalline (blue) and amorphous zones (greyish).

The corrugated edges of the nanoplatelets suggest aggregation-based growth,<sup>7</sup> but the inner amorphous areas might be remnant of incomplete classical crystallization<sup>26</sup> or non-classical crystallization *via* cluster aggregation.<sup>3</sup> Because the temperature of synthesis is much lower than the typical melting point of such multicationic manganese oxides, any formation mechanism based on the solidification of a reactive melt can be precluded. To unveil the growth process, we have designed analytical STEM experiments to monitor the growth mechanism within the reaction medium before washing with acidic water. The procedure relies on the specificities and advantages of HTIMS and high resolution analytical STEM, namely: (1) the high melting point allows fast freezing and quenching of the reaction medium (temperature drops below the melting point (535 °C) in about 15 min); (2) the low vapour pressure and relatively high stability under the electron beam damage compared to organic solvents; and (3) the possibility to perform observations at low voltage (80 kV) with an aberration-corrected microscope with retained high resolution, even at low dose.

We investigated the early stages (1-2h) of crystallization of the native states (**Figure 2A-D**), thus providing a time series of the particles evolution. At each reaction time (1, 2 and 72 h), we took special care to ascertain reproducibility and to assess by STEM-HAADF that similar morphological and structural features are observed on different particles. At 1 h,  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  particles are already formed, so that we focus below on the growth stage and not nucleation. EDX analysis (**Figure S4A**) shows that only Sr and Mn cations are present in the



particles within the reaction media, while EELS (**Figure S4B**) indicates that the same particles contain only  $\text{Mn}^{4+}$  species. Therefore, no impurity could be detected and the particles are solely made of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Furthermore, STEM-HAADF demonstrates that the particles are fully crystalline without any evidence of amorphous areas (inset **Figure 2B**). Therefore, amorphization occurs during the purification step and must not be traced back to the solid formation events:  $\text{Sr}^{2+}$  is dissolved upon contact with water (pH~5) during washing, thus corresponding to a leaching process. The localization of the amorphous component after washing suggests that disorder occurs primarily in thin areas at the platelet edges and in some central regions.



**Figure 2.** Single crystal features of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoplatelets, obtained after (A-B) 2 h and (C) 1 h, observed directly in the salt medium. (A, B, C) TEM micrographs and SAED pattern (A inset) showing the absence of amorphous areas. HAADF (B inset) and HRTEM enlargements (C insets) highlight the fully crystalline state prior to washing. (D) Corresponding 3D model and  $[-110]$  projection of a platelet; local stepwise structure of the  $\{161\}/\{061\}$  basal face with  $\text{MnO}_6$  (green) and  $\text{SrO}_{10}$  (blue) polyhedra, and the corresponding terrace-like basal surfaces of the platelets.

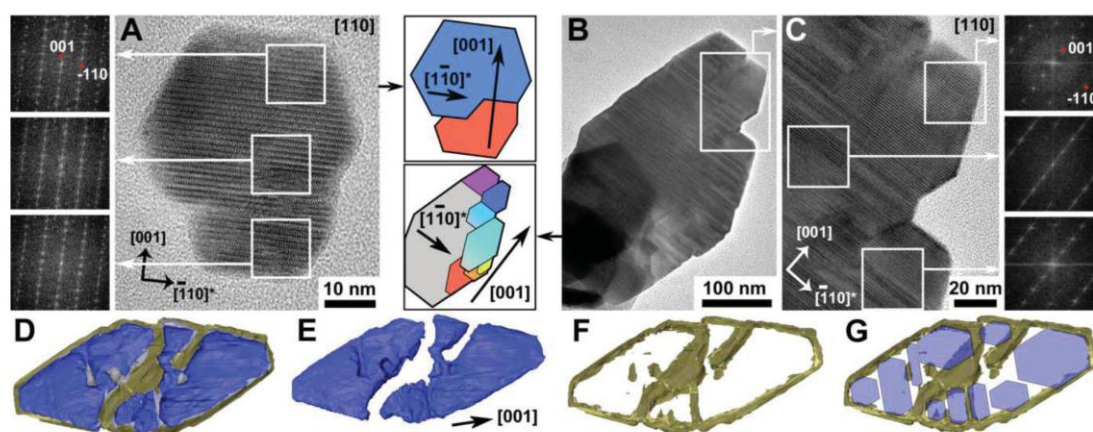
The crystallographic orientation of the nanoplatelets was addressed to fully comprehend the growth mechanism (**Figures 2, S5-S6**). HRTEM (**Figures 2B and C**) and SAED (**Figure 2A**) highlight  $\{001\}$  and  $\{111\}$  facets. The  $\{001\}$  faces correspond to apical positions. The observation of ca. 100 platelets shows that all particles are lying on the sample holder on their basal face with zone axis  $\langle 1-10 \rangle$ , so that the basal faces are made predominantly of planes close to perpendicular to the  $\langle 1-10 \rangle$  direction. Unfortunately, the crystals could not be imaged to highlight these planes because of their thickness and the impossibility to tilt them by  $\sim 90^\circ$ .  $\{1k0\}$  planes are close to perpendicular to  $\langle 1-10 \rangle$  and could correspond to basal faces, but SEM (**Figure S3A**) and STEM-HAADF tomography (**movie S1**) show that contrary to edges formed by  $\{111\}$  and  $\{1k0\}$  planes (**Figure S7**), the edges are not depressed at the center of the platelets. Therefore, in order to meet the criteria of near orthogonality to  $\langle 1-10 \rangle$  and adequacy to the observed morphology,  $\{161\}$  planes are suggested as being the major components of basal faces. In addition, SEM (**Figure S3A**) also suggest that the edges are not beveled but flat, thus suggesting the occurrence of  $\{101\}$  lateral facets with the already described  $\{111\}$  facets. Topological analysis of the reconstruction of a Sr-saturated  $\{161\}$  plane shows that  $\{161\}$  facets contain  $\{010\}$  terraces with  $\{101\}$  steps of 1 unit cell every 6 unit cells along the  $a$  direction (**Figures 2D and S8**). Furthermore, the reconstruction also suggest the occurrence of  $\{061\}$  facets, which exhibit  $\{010\}$  terraces with  $\{001\}$  steps.  $\{010\}$  terraces are likely to occur at varying extents, so that minor facets  $\{010\}$  and  $\{061\}$  may be also present. All in all, HRTEM, SAED, STEM tomography and SEM data suggest a reliable structural model (**Figure 2D**) for the early onset of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoplatelets based on the  $(\{001\}, \{111\}, \{101\}, \{161\}, \{010\}, \{061\})$  set of facets. The corresponding 3D-construction is made of a hexagon-like polyhedron with  $\{001\}$  apical faces with top/bottom faces consisting in  $\{161\}$  planes in majority and

$\{010\}/\{061\}$  planes in minority. The  $[1-10]$  projection matches experimental TEM observations, especially a  $112^\circ$  angle between  $\{001\}$  and  $\{111\}/\{101\}$  faces. The model also fits the oblong morphology seen by tomography (**Figure S9**). Note that all particles exhibit unambiguous evidences of  $\{001\}$  apical facets.

Particles in the native state exhibit clear grain boundaries (**Figure 3A-C**), which highlight crystalline primary hexagon-like nanoplatelets of *ca.* (30 nm)x(50-100 nm) of basal dimensions. The thickness is about 20 nm according to tomography. High resolution micrographs and corresponding Fourier transforms demonstrate the nearly perfect alignment of lattice fringes from one primary particle to the other across the coalescence areas. Extensive tessellation occurs (**Figure 3B-C**) where all particles are perfectly aligned along the  $[001]$  direction. Good alignment along the  $\langle 1-10 \rangle^*$  direction is also observed, showing that (001) aggregation proceeds *via* epitaxial growth attachment. Thus, the secondary platelets are single crystals. Some twinning defects are also observed at the (001) coalescence boundaries (**Figure 1**), which are typical of the OA mechanism.<sup>7</sup> Altogether, these defects and the contrast variations at the defective  $\{111\}/\{101\}$  boundaries (**Figure 3C**) enable deciphering the mosaic-feature of the secondary particles. Additional evidences of an aggregation-driven growth can be obtained by HAADF tomography (**Figure 3D-G**) of water-washed particles. Amorphization appears preferentially at disordered areas with a high concentration of defects. OA is recognized as giving yield to defect-rich interfaces, including stacking faults and twinning.<sup>7</sup> Thus, besides edges which are amorphized because as preferential Sr leaching, the inner amorphous areas with *ca.* 20 nm thickness highlight boundaries between attached primary particles. Therefore, the  $\sim 20$  nm-thick amorphized boundaries unveil tessellation: 10 primary particles are unambiguously detected in a puzzle scheme (**Figure 3G**). Extended ordered aggregation of crystalline nanoparticles, the so-



called oriented attachment, thus appears to be the main growth mechanism of the nanoplatelets in the early stages of formation, contrary to ambiguous reported data that could relate to heterogeneous nucleation.<sup>27</sup> Note that although the samples are polydisperse, the observation of ca. 100 nanoplatelets shows always the same mosaic-like features, as already shown in water for polydisperse titanium oxide and iron oxyhydroxide nanoparticles.<sup>7,9</sup> Noteworthy, the regular shapes and flat surfaces often observed (**Figures 1 and 2**) indicate that classical growth occurs after OA. Indeed, Ostwald ripening usually yields smooth surfaces and is involved in OA-driven growth, as frequently reported.<sup>7,9</sup>

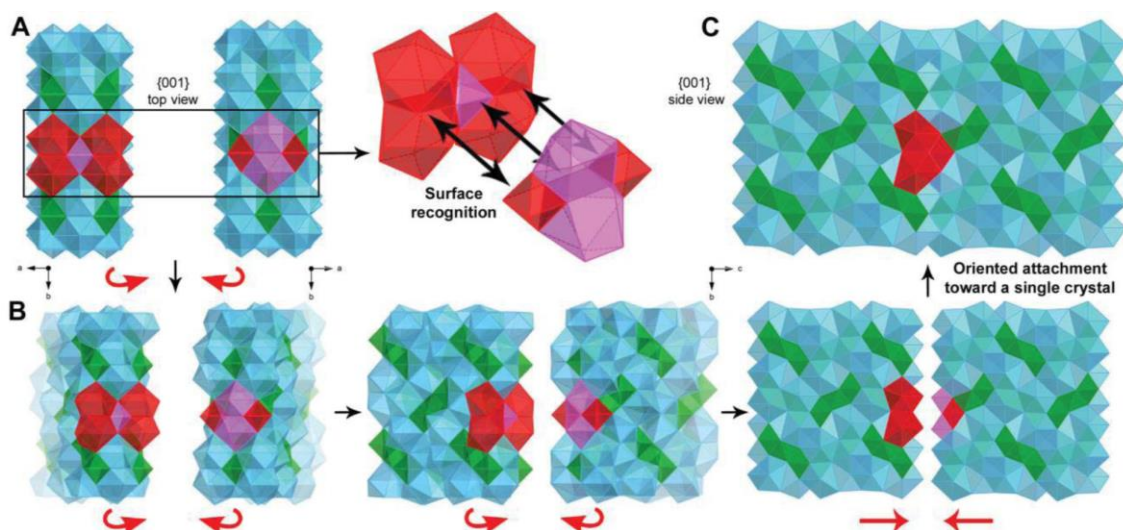


**Figure 3. Oriented attachment evidenced by TEM.** Tiling of nanoplatelets (A-C) observed directly from the salt medium after 1 h of heating. (A-C) TEM micrographs and corresponding Fourier transforms showing the alignment of lattice fringes of different primary platelets. Schemes highlight the tessellation. (D-G) STEM-HAADF tomographic reconstruction of a platelet after 72 h of dwell time followed by washing, showing the crystalline (blue) and amorphous (greyish) components, with the interpretation of a tessellation of primary nanoplatelets. Interparticle voids in G have been added for sake of clarity, but are actually filled with crystalline matter, as shown in D.

Anisotropic growth results from (001)-selective OA of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  primary particles. To assess the role of the surface Coulombic interactions on the observed regioselectivity, (001), (1-1-1) and stepwise (010) faces (**Figure S5, S6 and S8**) were designed to expose the highest amount of strontium coordination polyhedra (5.8, 6.5 and 5.8  $\text{Sr}\cdot\text{nm}^{-2}$ , respectively). These facets



then account for the excess of molten strontium hydroxide as growth medium and must be representative of the actual surface states. Surface charges were calculated by considering the bond valences of surface ions (**SI, figure S10**). The stepwise  $\{010\}$  basal faces exhibit the lowest charge, so that surface repulsions should favour aggregation on basal faces, which disagrees with experimental observations. The detailed structure of the Sr-saturated facets was then investigated. Generally speaking, OA on given faces can only occur if these faces on different primary particles are complementary to each other to allow epitaxial stacking through mutual surface recognition. This condition is usually met with binary oxides which can only be cleaved in a limited number of ways, or with chalcogenides which are synthesized in conditions where components are added nearly stoichiometrically, so that faces are not especially enriched in one kind of atom. On the contrary, for multicationic oxides like  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  whose crystal structure allows defining Sr-saturated, Sr-rich and Mn-rich faces for each  $(hkl)$  indexes, chemical polarity can occur. Virtual cleavage of the crystal structure along the Sr-saturated facets was undertaken (**Figures 4 and S11-15**). The Sr-saturated  $\{001\}$  face is the only one that is complementary to another Sr-saturated  $\{001\}$  face (**Figure 4**). In contrast, the other Sr-saturated  $\{hkl\}$  faces are complementary to Mn-rich ones, which cannot be exposed in molten  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  and would require  $\text{Sr}^{2+}$  depletion prior to OA when two primary particles come into contact. Since the primary particles explore different configurations by rotation and translation over the course of the reaction,<sup>9</sup> then  $\{001\}$  faces are distinguished from others when contact is made due to surface recognition. This results in a release of interfacial enthalpy and Gibbs energy compared to aggregation on other facets. Noteworthy, if one particle experiences a  $180^\circ$  rotation along the  $c$  axis, then surfaces can still attach, resulting in the twinning planes observed above.



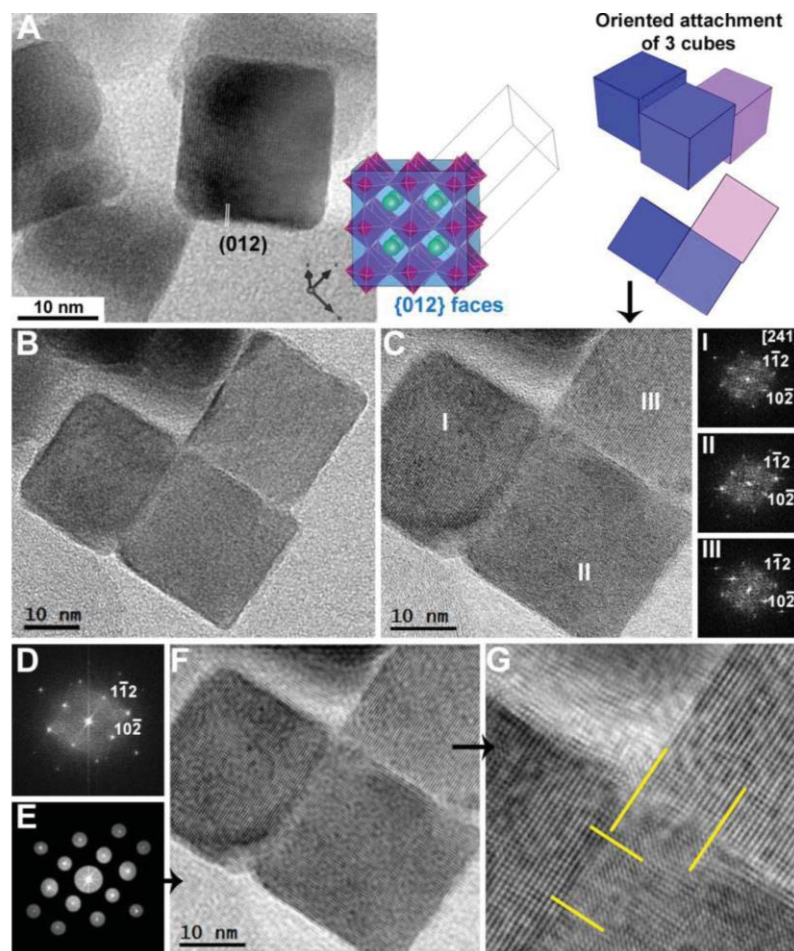
**Figure 4. Regioselectivity of the oriented attachment in molten salts.** OA regioselectivity in molten strontium hydroxide by surface recognition of Sr-saturated {001} faces. Purple and red colors correspond to two families of self-assembling Mn/Sr polyhedra. (A) Identical Sr-saturated {001} facets of two separate primary particles. (B) rotation of the two primary particles to show the complementarity of the two facets that yield after OA a (C) single crystal.

It was recently proposed that electrostatic interactions (EIs) may drive OA regioselectivity in molecular solvents as soon as the 2 approaching particles are in close proximity (interparticle distance  $d < 21$  nm in 0,1M NaCl aqueous solution).<sup>17,28</sup> The situation in molten salts could be different. Indeed, electrostatic screening in these purely ionic media may allow only very short range EIs, with a typical exponential decay length of 2-3 ions layers<sup>29</sup> from the surface ( $d \sim 6$  Å). This distance is smaller than the Debye length of  $\sim 1$  nm in a 0.1M NaCl aqueous solution and in typical aqueous media where OA was shown to occur.<sup>9</sup> Therefore, the zero-frequency Van der Waals interactions, contributing to attract particles to each other, is strongly screened.<sup>9</sup> Zhang and Banfield<sup>17</sup> showed that the high frequency component of Van der Waals interactions could still play a role in the attraction on a long range, in our case beyond  $\sim 6$  Å. This 6 Å distance from the surface typically corresponds to one layer of  $\text{Sr}^{2+}$  cations and

one layer of  $\text{OH}^-$  anions. At so short distances, the ionic medium near the charged particle surface is strongly ordered into ion layers of alternating charge.<sup>29</sup> This configuration leads to an electrostatic potential that spatially oscillates between positive and negative values in the interparticle area. This electrostatic potential profile is very different from the one resulting from the diffuse layer in diluted electrolytes according to the Gouy-Chapman theory.<sup>29</sup> Therefore, it could impact EIs on the short range. Moreover, the dynamics of ions depletion occurring when two particles come into contact may also be slowed down by the strong cohesion of the solvation layer that resembles a solid-like 2D structure of oppositely charged ionic layers.<sup>29</sup> Whether EIs still act as a force driving orientation on the short range ( $d < 1$  nm) is an open question that we currently scrutinize, however, one should notice that our proposed mechanism of surface recognition is compatible with the existence of short range directional EIs that may come into play when only 2-3 ionic layers of HTIMS stay between two particles.<sup>9</sup> If EIs still take place at such short distances and orient the approaching primary particles, the epitaxial (001) coalescence with only few defects observed for the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelets should only be possible through surface recognition, while OA on different facets may result in a higher density of defects at the boundaries between primary particles.

Similar oriented attachment may be applicable to many HTIMS where electrostatic interactions are screened. We assessed the preparation in molten potassium nitrate of the  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  (LSMO) perovskite. The synthesis yields LSMO nanocubes exposing predominantly {012} faces with 15 nm edges (**Figures 5 and S16**). This peculiar morphology shows clear facets, contrary to reported procedures resulting in ill-defined LSMO nanoparticles or microparticles.<sup>24,25,30</sup> Some aggregates of nanoparticles show evidences of crystallographic





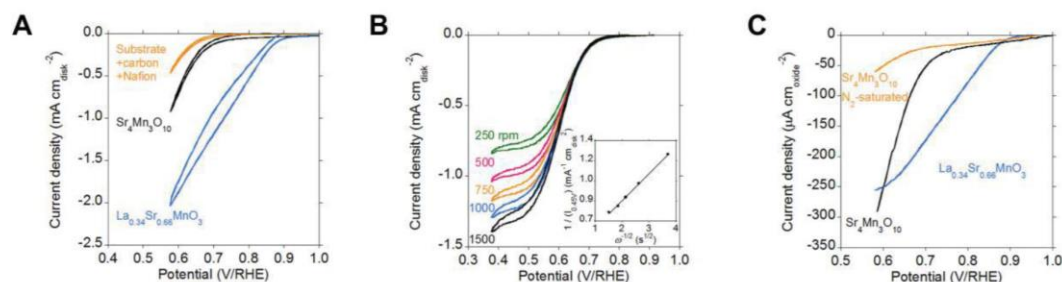
**Figure 5. TEM and HRTEM investigation of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanocubes synthesized in molten  $\text{KNO}_3$ .** (A) TEM image and scheme of a single crystalline nanocube; (B) TEM image of an assembly of 3 cubes; (C) higher magnification HRTEM image and FFT analyses of the 3 cubes showing identical orientation; (D) Fourier transform of image C; (E) Filtering mask of the FFT in D, yielding after inversion the filtered image in (F). (G) enlargement showing the continuity of lattice fringes from one nanocube to the other, thus demonstrating OA between the particles.

We speculate that OA may also shed new light on geological processes, especially the evolution of igneous rocks formed by solidification of magma or lava which are mostly molten ionic silicates. For instance, polysynthetic (010) twinning usually observed in plagioclase feldspars (**Figure S19**) closely resembles extensive (001) twinning in the HTIMS-derived

$\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoplatelets. The formation of (010) twins in plagioclases such as Albite may be explained by OA of primary tectosilicate platelets through (010) surface recognition. Crystal growth in solidifying molten rocks has been up to now described only by the reaction of ions on the surface of pre-existing nuclei. However, our results suggest that crystal growth into igneous rocks may also be revisited in view of OA occurrence in HTIMS in some specific cases, thus highlighting the importance of considering non-classical crystallization in geological processes.<sup>31</sup>

Finally, manganese oxides are currently considered as promising cheap and precious metal-free catalysts for the oxygen reduction reaction (ORR) in water-based devices.<sup>24,25,32</sup>  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoplatelets provide a unique opportunity to assess the activity of this phase whose properties have never been investigated, while the small size of the LSMO nanocubes should yield enhanced activity. The electrocatalytic activity was studied by standard methods using a composite carbon black/Nafion/oxide nanoparticles thin film rotating electrode in a  $\text{O}_2$ -saturated  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  KOH electrolyte (**Figure 6A**). For  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ , the ORR onset occurs at  $\sim 0.70 \text{ V}$  versus the reversible hydrogen electrode (RHE) and an oxygen-transport-limited current appears below  $0.5 \text{ V/RHE}$  (**Figure 6B**). The Koutecky-Levich analysis of the mass-transport-limited region ( $0.4 \text{ V/RHE}$ ) (**Figure 6B** inset) indicates a 3.7 electron mechanism, in agreement with a 4 electron-reduction reaction of oxygen to water (**Figure S20**). Oxide surface-normalized current densities (**Figure 6C**) are stable over the first 5 cycles (**Figure S21**) and TEM indicates that the particles are stable with amorphous edges which are not extending over time.  $\text{LaMnO}_3$  (nanoparticles of  $20 \text{ nm}$  in diameter, synthesized by a similar  $\text{KNO}_3$ -based molten salt process) is used as a reference active ORR catalyst.<sup>25</sup> Although  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  shows lower onset potential, it exhibits significant ORR activity. On the other side, the LSMO perovskite is known as an efficient room temperature ORR catalyst.<sup>24,25,32–34</sup> The ORR activity of the LSMO nanocubes,

given by the current density at a given potential, is about twice higher than for the  $\text{LaMnO}_3$  nanoparticle reference (**Figure 6A, C**). This demonstrates that the material compares favourably to precious metal-free ORR active materials.<sup>25,33</sup> The onset potential at 0.9 V/RHE is higher for LSMO nanocubes than for materials of similar perovskite compositions with activity onset in the range 0.9-0.8 V/RHE.<sup>25,32,33</sup> This value is also close to recently reported data on epitaxial LSMO thin films,<sup>34</sup> thus demonstrating the low concentration of crystal defects and the high quality of the ligand-free surface of the nanocubes. These features enable fast charge transfer in the composite electrode, comparable to those obtained on high quality films built by physical methods.<sup>34</sup> Such a large electrocatalytic activity relates to the peculiar nanoscaled morphology, the high quality of the nanocrystals and the absence of surface ligands. Therefore, oriented attachment in HTIMS leads to unprecedented functional nanostructures.



**Figure 5. Oxygen reduction reaction electrocatalysis.** (A) Electrocatalytic ORR activity of platelets obtained after 72 h, investigated by cyclic voltammetry at  $10 \text{ mV s}^{-1}$  scan rate and 1600 rpm. The 5th cycle is shown and compared to  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  perovskite nanocubes and an electrode without catalyst. (B) ORR of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  electrode at different rotation rates, with the corresponding Koutecky–Levich analysis of the limiting currents at 0.45 V (inset). (C) Oxide surface-normalized ORR current densities corrected from the capacitive current and the contribution of the carbon black/Nafion additive.

Herein we have shown that oriented attachment in high temperature inorganic molten salts can be generalized to many solid state phases with complex compositions and crystal



structures, which are not accessible in the working temperature range of molecular and/or organic solvents, but within reach by using molten salts as thermally stable solvents. As in water or organic media,<sup>5,6</sup> one can consider the use of thermally stable additives, such as phosphates, to direct oriented attachment and yield other morphologies to expose higher energy facets and exhibit high surface reactivity. We are also currently widening the range of perovskite compositions attainable at the nanoscale without any organic surface ligands, towards manganites, cobaltites and ferrites, with certainly large future impact in the fields of catalysis and energy conversion.

### METHODS

**Materials.**  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KMnO}_4$  and concentrated  $\text{HNO}_3$  were purchased from Sigma-Aldrich. All chemicals were used as received. Water was purified through a Milli-Q Millipore system.

**Synthesis.**  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{KMnO}_4$  (99+ %) were mixed in a molar ratio 50:1 and ground finely with a Retsch MM400 ball mill (airtight vials of 50 mL, one ball of 62.3 g and a diameter of 23 mm) for 2 min at 60 Hz. The resulting powder was transferred in a glassy carbon crucible, dehydrated in a vacuum oven at 40 °C overnight and then heated at 600 °C under Ar flow and Schlenk line conditions. Water evolved at *ca.* 300 °C. After being cooled down to room temperature, the obtained powders were dissolved in argon-saturated water to which  $\text{HNO}_3$  (69%) was added dropwise until pH~5 was reached. The final powder was recovered after centrifugation, washed with Ar-saturated water 4 times and dried at 40 °C in a vacuum oven.



The  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanocubes were synthesized by heating a pre-milled mixture of  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (6.5 mmol, Aldrich),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (3.86 mmol, Aldrich),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (1.99 mmol, Aldrich) in  $\text{KNO}_3$  (65 mmol, Aldrich). Typically, 11 g of mixture are ball-milled with few drops of ethanol for 2 min. The mixture was then dried overnight at  $45^\circ\text{C}$  under vacuum conditions in a porcelain crucible. Afterwards, the crucible was introduced in a tubular furnace (Carbolite) at  $600^\circ\text{C}$  for 2 hours under air flow before being removed quickly for quenching. The cooled mixture was washed with water and purified by 5 cycles of centrifugation-redispersion. The powder was recovered after drying at  $45^\circ\text{C}$  under vacuum overnight.

**Scanning electron microscopy (SEM).** SEM micrographs were acquired in a JEOL JSM 6335-FEG scanning microscope operating at an acceleration voltage of 5 kV.

**Selected Area Electron Diffraction (SAED) and High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)** were performed on a JEOL 300FEG electron microscope. Chemical composition of the nanocrystals was determined by **energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)** in both JEOL JSM6335-FEG and JEOL 300FEG electron microscopes.  $\text{Mn-K}\alpha_1$  and  $\text{Sr-K } \alpha_1$  spectral lines were used for determination of Sr:Mn molar ratio over 30 particles. Standard deviations for the Sr:Mn ratios indicated in Figure 1J are 1.4 in areas 1 and 2; 3.9 in area 3. **Atomic resolution images** were acquired on a JEOL JEMARM200cF electron microscope (Cold Emission Gun) with a spherical aberration corrector in the probe (current emission density  $\sim 1.4 \cdot 10^{-9} \text{ Å}$  and probe size  $\sim 0.08 \text{ nm}$ ), coupled with a GIF-QuantumER spectrometer. We operated at 200 kV for pure  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  samples and at 80 kV for those samples before washing. Solid semi-angles between 68–280 mrad were used for acquisition of HAADF images (38 s per frame). Atomically-resolved **Electron Energy Loss Spectroscopy**

(EELS) maps were acquired with a spatial resolution  $\sim 0.1$  nm, over a total acquisition time  $\sim 2$  min (current emission density of  $\sim 1.2 \times 10^8$  A and a probe size of  $\sim 0.12$  nm). Principal component analysis (PCA) with 8 components was performed on EELS data set to de-noise the spectra by using the Hyperspy data analysis toolbox. The Mn oxidation state was analyzed from the Energy-Loss Near-Edge fine Structure (ELNES) of Mn-L<sub>2,3</sub> signals. High energy resolution punctual EELS spectra were acquired over  $\sim 0.5$  nm area with energy dispersion of 0.1 eV and 2 mm spectrometer aperture. The total acquisition time was optimized to 10 s in order to prevent beam-damage of the sample. Dual-EELS function of the GIF-QuantumERTM spectrometer, allowing the simultaneous acquisition of two different energy ranges, was used to record simultaneously the zero-Loss peak ( $10^{-4}$  s exposition time, 10 frames) and the Mn-L<sub>2,3</sub> core-region (1 s exposition time, 10 frames) in order to minimize the uncertainty on the energy shift of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges. With the aim of analyzing the EELS experimental data obtained from the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  sample, EELS spectra were recorded from three valence standard samples:  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  (Mn IV),  $\text{LaMnO}_3$  (Mn III) and  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$  (Mn II).

**Tomography** experiments based on high-angle annular dark-field (HAADF) imaging in the scanning transmission electron microscopy (STEM) mode were performed on a JEOL 2010F electron microscope tilting the sample  $\pm 76^\circ$  about a single axis using a Fischione 2030 ultra-narrow gap tomography holder. Tilt series were aligned and reconstructed by the SIRT algorithm using Inspect3D software. The number of SIRT iterations was varied to optimize the reconstruction for further segmentation. 20 iterations were then used to optimize the signal-to-artifact ratio.<sup>35</sup> The elongation factor as the ratio between the elongated z- and non-elongated x- directions was evaluated at 1.19 according to the literature.<sup>36</sup> Visualization and segmentation were performed using Amira.

directions was evaluated at 1.19 according to the literature.<sup>36</sup> Visualization and segmentation were performed using Amira.

**Electrochemical characterization.** The rotating disk electrode (RDE) was prepared by coating a glassy carbon (GC) disk electrode ( $0.07\text{ cm}^2$ , Radiometer Analytical), previously polished with diamond paste ( $1\text{ }\mu\text{m}$ , BAS inc.) followed by alumina paste ( $0.05\text{ }\mu\text{m}$ , BAS inc.), with a conductive ink containing the catalyst (details given in additional information). The freshly prepared electrode was characterized with a usual three-electrode setup in a  $0.1\text{ M KOH}$  electrolyte. All cyclic voltammetry experiments were performed in either  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2$  (Air Liquid) saturated electrolyte at a scan rate of  $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Capacity-corrected currents were obtained by averaging the potential over each reduction-oxidation cycle.

## REFERENCES

1. Cölfen, H. & Antonietti, M. *Mesocrystals and Non-classical Crystallization*. (Wiley, 2008).
2. Banfield, J. F., Welch, S. A., Zhang, H., Ebert, T. T. & Penn, R. L. Aggregation-Based Crystal Growth and Microstructure Development in Natural Iron Oxyhydroxide Biomineralization Products. *Science* **289**, 751 (2000).
3. Gebauer, D., Völkel, A. & Cölfen, H. Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science* **322**, 1819 (2008).
4. Wang, Y. *et al.* Water-mediated structuring of bone apatite. *Nat. Mater.* **12**, 1144 (2013).
5. Schliehe, C. *et al.* Ultrathin PbS sheets by two-dimensional oriented attachment. *Science* **329**, 550 (2010).
6. Boneschanscher, M. P. *et al.* Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2D honeycomb superlattices. *Science* **344**, 1377 (2014).
7. Penn, R. & Banfield, J. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . *Am. Mineral.* **83**, 1077 (1998).
8. Zheng, H. *et al.* Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. *Science* **324**, 1309 (2009).
9. Li, D. *et al.* Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science* **336**, 1014 (2012).
10. Zhang, Q., Liu, S.-J. & Yu, S.-H. Recent advances in oriented attachment growth and synthesis of functional materials: concept, evidence, mechanism, and future. *J. Mater. Chem.* **19**, 191 (2009).
11. Zhang, J., Huang, F. & Lin, Z. Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment. *Nanoscale* **2**, 18 (2010).
12. Niederberger, M. & Pinna, N. *Metal oxide nanoparticles in organic solvents*. *Corros. Prot.* (Springer, 2009).
13. Kim, T. Y., Kim, W. J., Hong, S. H., Kim, J. E. & Suh, K. S. Ionic-liquid-assisted formation of silver nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3806 (2009).
14. Gillis, K. M. *et al.* Primitive layered gabbros from fast-spreading lower oceanic crust. *Nature* **505**, 204 (2014).

15. Portehault, D. *et al.* A General Solution Route toward Metal Boride Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 3262 (2011).
16. Liu, X., Fechler, N. & Antonietti, M. Salt melt synthesis of ceramics, semiconductors and carbon nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 8237 (2013).
17. Zhang, H. & Banfield, J. F. Interatomic Coulombic interactions as the driving force for oriented attachment. *CrystEngComm* **16**, 1568 (2014).
18. Polleux, J., Pinna, N., Antonietti, M. & Niederberger, M. Ligand-Directed Assembly of Preformed Titania Nanocrystals into Highly Anisotropic Nanostructures. *Adv. Mater.* **16**, 436 (2004).
19. Portehault, D., Cassaignon, S., Baudrin, E. & Jolivet, J.-P. Morphology Control of Cryptomelane Type  $\text{MnO}_2$  Nanowires by Soft Chemistry Growth Mechanisms in Aqueous Medium. *Chem. Mater.* **19**, 5410 (2007).
20. Kimoto, K. *et al.* Element-selective imaging of atomic columns in a crystal using STEM and EELS. *Nature* **450**, 702 (2007).
21. Kisielowski, C. *et al.* Detection of Single Atoms and Buried Defects in Three Dimensions by Aberration-Corrected Electron Microscope with 0.5-Å Information Limit. *Microsc. Microanal.* **14**, 469 (2008).
22. Muller, D. A. Structure and bonding at the atomic scale by scanning transmission electron microscopy. *Nat. Mater.* **8**, 263 (2009).
23. Hernando, M. *et al.* Direct Atomic Observation in Powdered  $4\text{H-Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{2.7}$ . *Chem. Mater.* **25**, 548 (2013).
24. Xu, J.-J. *et al.* Synthesis of Perovskite-Based Porous  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{MnO}_3$  Nanotubes as a Highly Efficient Electrocatalyst for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries. *Angew. Chemie Int. Ed.* **52**, 3887 (2013).
25. Suntivich, J. *et al.* Design principles for oxygen-reduction activity on perovskite oxide catalysts for fuel cells and metal-air batteries. *Nat. Chem.* **3**, 546 (2011).
26. La Mer, V. K. & Dinegar, H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).
27. Afanasiev, P. Snapshots of Zinc Oxide Formation in Molten salt: Hollow Microtubules Generated by Oriented Attachment and the Kirkendall Effect. *J. Phys. Chem. C* **116**, 2371 (2012).
28. Zhang, H., De Yoreo, J. J. & Banfield, J. F. A unified description of attachment-based crystal growth. *ACS Nano* **8**, 6526 (2014).

29. Vatamanu, J., Borodin, O. & Smith, G. D. Molecular dynamics simulations of atomically flat and nanoporous electrodes with a molten salt electrolyte. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 170 (2010).
30. Epherre, R. *et al.* Manganite perovskite nanoparticles for self-controlled magnetic fluid hyperthermia: about the suitability of an aqueous combustion synthesis route. *J. Mater. Chem.* **21**, 4393 (2011).
31. Carabello, M. A., Michell, F. M. & Hochella, JR., M. F. The rapid expansion of environmental mineralogy in unconventional ways : Beyond the accepted definition of a mineral, the latest technology, and using nature as our guide. *Am. Mineral.* **100**, 14 (2015).
32. Risch, M. *et al.*  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$  Decorated with  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ : A Bi-functional Surface for Oxygen Electrocatalysis with Enhanced Stability and Activity. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5229 (2014).
33. Miyazaki, K. *et al.* Single-step synthesis of nano-sized perovskite-type oxide/carbon nanotube composites and their electrocatalytic oxygen-reduction activities. *J. Mater. Chem.* **21**, 1913 (2011).
34. Stoerzinger, K. A. *et al.* Highly Active Epitaxial  $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Surfaces for the Oxygen Reduction Reaction: Role of Charge Transfer. *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 1435 (2015).
35. Drummy, L. F. Bayesian image segmentation of transmission electron tomography 3D reconstructions. *IEEE Stat. Signal Process. Work.* (2012).
36. Radermacher, M. *Weighted Back-projection Methods*. (Plenum Press, 1992).



## **ACKNOWLEDGMENTS**

Financial support through Research Project CSD2009-00013 (Spain), CNRS, UPMC and Collège de France is acknowledged. JCHG acknowledges support from the “Ramón y Cajal” Fellowship Program of MINECO (RYC2012-1004). We thank Cédric Boissière for fruitful discussions.

## **AUTHOR CONTRIBUTIONS**

D.P., M.P., J.M.G.-C. and C.C. designed the experimental plan, I.N.G.-J. performed the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  synthesis and XRD characterizations, A.T.-P. performed the 2D TEM experiments and analyses, J.C.H.-G. and J.J.C. performed the tomography experiments, H.L.T.N. performed the  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  synthesis and characterization, S.R., C.L. and D.P. performed the electrochemical characterizations, D.P. analysed the growth mechanism. D.P., M.P., J.M.G.-C. I.N.G.-J., A.T.-P., A.V. and C.C. discussed the results and elaborated the manuscript.

## **ADDITIONAL INFORMATION:**

Details of XRD and electrochemical characterizations, of MUSIC<sup>2</sup> calculations, Figures S1-S21, Table S1 and Movie S1.

## **COMPETING FINANCIAL INTERESTS**

The authors declare no competing financial interests.

**ADDITIONAL INFORMATION**

**Unravelling oriented attachment in non-conventional solvents by analytical electron microscopy: electrocatalytic multicationic oxide mesocrystals**

Irma N. González-Jiménez,<sup>1</sup> Almudena Torres-Pardo,<sup>1,2</sup> Simon Rano,<sup>3</sup> Ha Le Thi Ngoc,<sup>3</sup> Christel Laberty-Robert,<sup>3</sup> Juan Carlos Hernández-Garrido,<sup>4</sup> José J. Calvino,<sup>4</sup> Marina Parras,<sup>1,\*</sup> Áurea Varela,<sup>1</sup> José M. González-Calbet,<sup>1,5</sup> Clément Sanchez,<sup>3</sup> David Portehault<sup>3,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, Facultad de CC. Químicas, Universidad,

<sup>2</sup> CEI Campus Moncloa, UCM-UPM, Madrid, Spain,

<sup>3</sup> Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Collège de France, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France,

<sup>4</sup> Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Campus Río San Pedro S/N, Puerto Real 11510 (Cádiz), Spain,

<sup>5</sup> Centro Nacional de Microscopía Electrónica, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

<b>MATERIALS AND METHODS</b>	<b>page 2</b>
<b>FIGURES</b>	<b>page 5</b>
<b>TABLES</b>	<b>page 25</b>
<b>MOVIE S1</b>	

## MATERIALS AND METHODS

**X-ray diffraction (XRD).** XRD patterns were obtained by using a Panalytical X'Pert Pro Alpha1 instrument, equipped with a primary fast X'Celerator detector operating at 45 kV and 40 mA, and fitted with a primary curved Ge 111 monochromator in order to get the Cu  $K_{\alpha 1}$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Data were collected at  $2\theta$  between  $5^\circ$  and  $70^\circ$ , with a step size of  $0.04^\circ$  and a collection time of 1 sec/step at room temperature.

**Electrochemical characterization.** The rotating disk electrode (RDE) was prepared by coating a glassy carbon (GC) disk electrode ( $0.07 \text{ cm}^2$ , Radiometer Analytical) previously polished with diamond paste ( $1 \text{ }\mu\text{m}$ , BAS inc.) followed by alumina paste ( $0.05 \text{ }\mu\text{m}$ , BAS inc.) to reach mirror grade. A conductive ink containing the catalyst was then coated over the substrate:

*Ink preparation.* This ink was prepared from three components: the catalyst powder, Acetylene Black (AB, Alfa Aesar) ( $99.9+ \%$ ,  $75 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) and Nafion-117 solution (5% in aliphatic alcohol, Sigma-Aldrich). The Nafion-117 solution was previously ion-exchanged with  $\text{Na}^+$  by slowly adding 1 mL of NaOH 0.1 M solution to 2 mL of Nafion alcoholic solution under stirring, followed by stirring during 5 minutes. The acetylene black powder was also treated on nitric acid, by dispersing 500 mg of AB in a 50 mL of  $\text{HNO}_3$  20 % at  $80^\circ\text{C}$  overnight under stirring, followed by centrifugation and washing with water and vacuum drying. The ink was prepared by dispersing 10 mg of catalyst powder in 10 mL of ethanol (99%), along with 10 mg of treated AB. The mixture was sonicated in a water bath for 2 hours. Then, the dispersion was cooled to room temperature and dispersed with a sonic horn for 5 minutes.  $347 \text{ }\mu\text{L}$  of ion-exchanged Nafion solution was then added immediately. The ink was sonicated for another 5 minutes and remained stable and aggregate free for at least 1 week.

*Electrode preparation.* After few minutes of horn sonicating in cool conditions,  $1 \text{ }\mu\text{L}$  of the ink was deposited on the GC substrate. The film was dried in a closed beaker for 20 min. Then, the electrode was transferred in an oven where it was dried for 1 hour at  $60^\circ\text{C}$ . The prepared electrode consisted in a black film coated on the GC RDE with an oxide content of  $15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}_{\text{disk}}$ .

*Electrochemical characterization.* The freshly prepared electrode was characterized with a three-electrode setup, with the RDE as the working electrode, a Pt wire as counter electrode and a Ag/AgCl electrode as reference. The setup was connected to a Solartron Analytical device potentiostat. Prior to electrochemical experiments, the working electrode was hydrated with the 0.1 M KOH electrolyte over 20 min. All cyclic voltammetry experiments were performed in either  $\text{O}_2$  or  $\text{N}_2$  (Air Liquid) saturated electrolyte at a scan rate of  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Capacity-corrected currents were obtained by averaging the potential over each reduction-oxidation cycle. To normalize the current versus the oxide surface, the specific surface area was evaluated at  $6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  according to geometrical calculations. The same calculations for LSMO and  $\text{LaMnO}_3$  are in agreement with the value of  $40 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  evaluated by BET analysis of the nitrogen sorption isotherm at 77 K. This shows that the geometrical approach is a good approximation of the surface area. Each experiment was repeated at least 3 times to assess reproducibility.

**MUSIC<sup>2</sup> model.** The charge of the different facets was evaluated by adapting the MUSIC<sup>2</sup> model (T. Hiemstra, W. Riemsdijk, G. H. Bolt, Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. *J. Colloid Interf. Sci.* **133**, 91 (1989); T. Hiemstra, P.

Venema, W. Riemsdijk, Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: the Bond Valence Principle. *J. Colloid Interf. Sci.* **184**, 680–692 (1996)). The model considers effective valences  $s$  (L. Pauling, The Principles determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1010 (1929)) of metal-oxygen bonds  $s_{Me}$  from Brown's and Altermatt's approach (I. D. Brown, I. D. Altermatt, Bond-Valence Parameters obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985)):

$$s = \exp[(r_0 - r)/B]$$

where  $r$  is the bond length,  $r_0$  and  $B$  are empirical parameters (I. D. Brown, I. D. Altermatt, Bond-Valence Parameters obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Cryst.* **B41**, 244 (1985)):

$$r_0(Mn^{4+}-O) = 1.753 \text{ \AA}; r_0(Sr^{2+}-O) = 2.118 \text{ \AA}; B(Mn^{4+}-O) = 0.370; B(Sr^{2+}-O) = 0.370.$$

In bulk crystals, the electroneutrality principle implies that the sum of effective bond valences for a given atom and its valence (oxidation state)  $V$  is equal to 0. However, surface atoms experience frustrated coordination, so that the residual charge  $q$  on the surface group is equal to the sum of its effective bond valences ( $s$ ) and its oxidation state:

$$q = V + \sum s$$

For hydroxo and oxo groups, the following equations apply:

$$q_{OH} = -1 + \sum s_{Me}$$

$$q_O = -2 + \sum s_{Me}$$

Where  $s_{Me}$  is the effective bond valence of each metal-oxygen bond. The model can also take into account charge transfer due to hydrogen bonds and yields similar expressions in our case (I. D. Brown, Geometry of O-H...O Hydrogen bonds. *Acta Cryst.* **A32**, 786 (1976)).

The MUSIC<sup>2</sup> model (T. Hiemstra, W. Riemsdijk, G. H. Bolt, Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/Solution Interface of (hydr)oxides: a new approach. I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants. *J. Colloid Interf. Sci.* **133**, 91 (1989); T. Hiemstra, P. Venema, W. Riemsdijk, Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: the Bond Valence Principle. *J. Colloid Interf. Sci.* **184**, 680–692 (1996)) uses the residual charge  $q$  to evaluate the acidity constant of each aquo, hydroxo and oxo surface groups. In our case, the following equations apply:

$$pK_A^{HO/O} = -19.8 (q_O)$$

$$pK_A^{H_2O/OH} = -19.8 (q_{OH})$$

By using this acidity constant, the surface density of each oxo and hydroxo group can be evaluated as a function of pH. By combining these speciation curves with the corresponding residual charges  $q$ , a theoretical evolution of the surface charge as a function of the pH can be retrieved. In highly basic media, aquo groups are unlikely to exist, so that we focused only on hydroxo, oxo groups and the first acidity constant  $pK_A^{HO/O}$ . Importantly, the model does not take into account electrostatic repulsions between neighbouring charged surface groups. Accordingly,



experimental surface charge densities are lower than those retrieved from the model. Therefore, calculated values of charge densities should not be used for quantitative purpose but only for comparison between the different facets.

Although the model was originally developed to account for oxide surfaces in contact with water, it may still be applied in molten hydroxide, bearing in mind that the actual “pH” value should be adjusted to yield the highest amount of  $\mu_1$  (oxygen bonded to one metal cation), and  $\mu_2$  (oxygen bridging 2 metal cations) hydroxo groups bonded to surface  $\text{Sr}^{2+}$  ions. On the contrary,  $\mu_4$  hydroxo groups are unlikely because electron density on oxygen ions is strongly dragged by neighbouring metal cations. These considerations lead to focus studies on the highlighted “pH” area in **Figure S10**, between “pH” 20 and 30.

Figures

**Figure S1.** XRD patterns: the crude reaction medium after 72 h heat treatment and cooling down to room temperature, the pure sample recovered after washing with acidic water.

**Figure S2.** Electron micrographs of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoplatelet showing twinning along (001) planes.

**Figure S3.** Topology of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelets studied by SEM and HAADF electron tomography.

**Figure S4.** Analytical TEM analysis of unwashed  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelets obtained after 1 h of heat treatment.

**Figure S5.** Structures of facets within the Sr-rich reaction medium and after removal of the  $\text{Sr}^{2+}$  layer upon exposure to acidic water.

**Figure S6.** Exposed facets of primary particles: {001}, {111} and model {010} faces.

**Figure S7.** Tentative structural model of a nanoplatelet based on the ({001},{111},{150}) set of facets.

**Figure S8.** Model of the {010}-related {161} basal face with (001) and (001) steps.

**Figure S9.** Tilt series acquired on a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelet from a sample washed after 72h of heat treatment.

**Figure S10.** Maximal surface charges evaluated according to the MUSIC<sup>2</sup> model.

**Figure S11.** Crystal cleaved along the {001} face with the process of “virtual” clivage.

**Figure S12.** Zoom in of the top faces in Figure S11.

**Figure S13.** Crystal cleaved along the {010} face with the process of “virtual” clivage.

**Figure S14.** Zoom in of the top faces in Figure S13.

**Figure S15.** Cleaved crystal along the {111} face.

**Figure S16.** Low magnification TEM image of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanocubes.

**Figure S17.** HRTEM analysis and scheme of two primary LSMO nanoparticles assembled by oriented attachment along {012} faces.

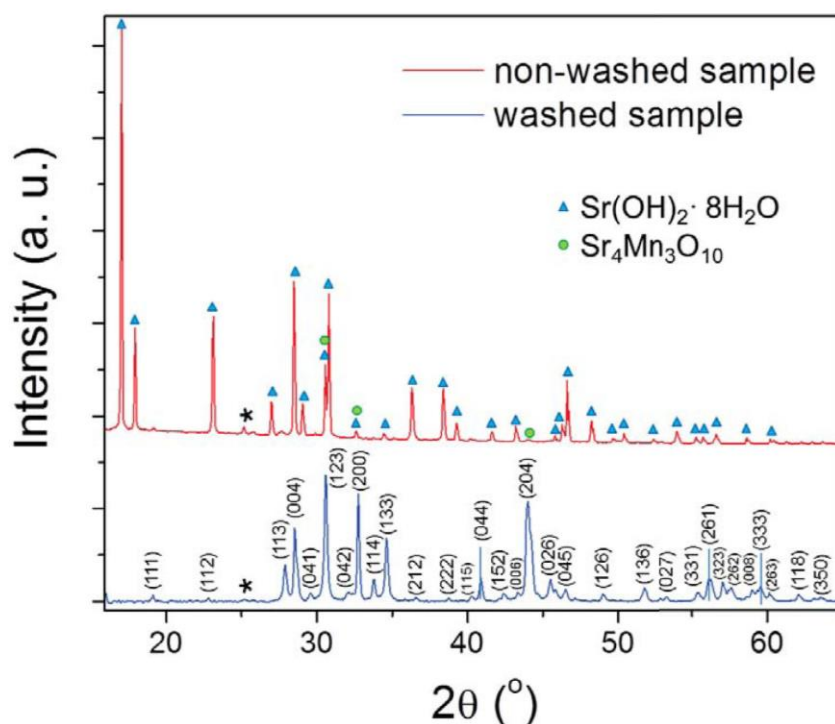
**Figure S18.** HRTEM analysis of two primary LSMO nanoparticles assembled by oriented attachment along {012} faces.

**Figure S19.** Model of polysynthetic (010) twinning in plagioclase Albite.

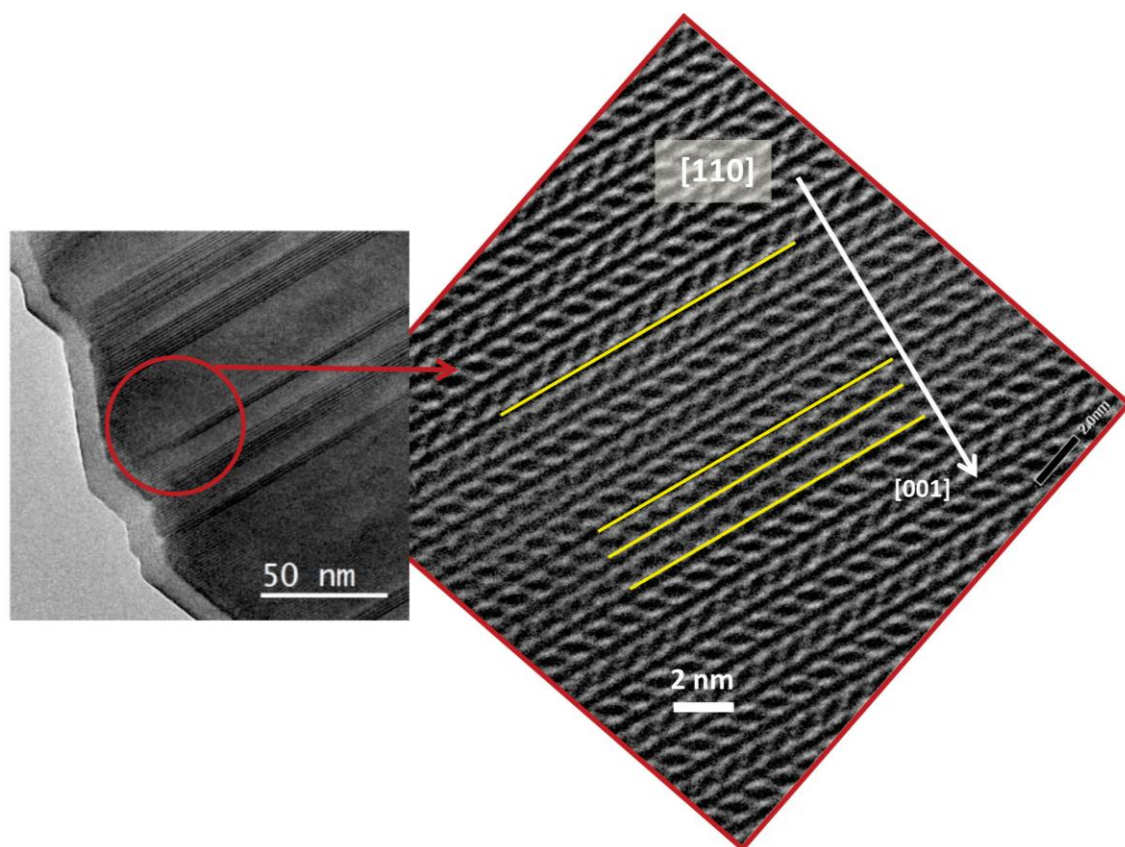
**Figure S20.** Koutecky-Levich plot for the oxygen reduction reaction on commercial Pt/C catalyst and on  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .

**Figure S21.** Electrochemical stability of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  during oxygen reduction.

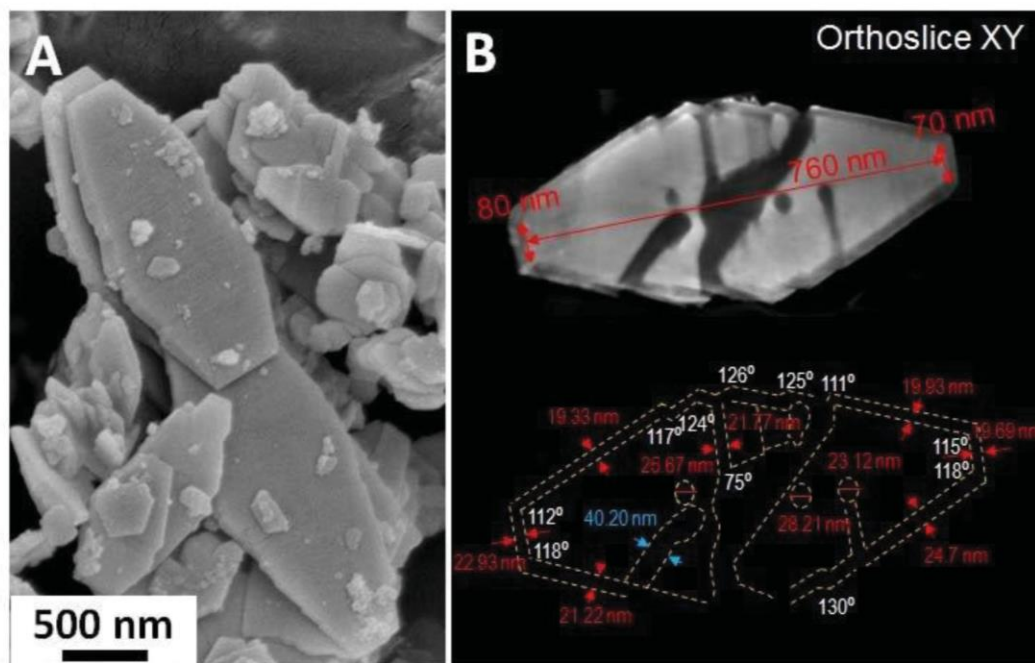




**Figure S1.** XRD patterns of the crude reaction medium at room temperature (red) and a sample washed with  $\text{HNO}_3$  (blue).  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  is always obtained after washing, as seen in (blue pattern) where all the maxima can be assigned to an orthorhombic cell of the  $Cmca$  space group. Experimental cell parameters  $a = 0.547$  nm,  $b = 1.238$  nm,  $c = 1.251$  nm are in good agreement with the reference ones  $a = 0.544$  nm,  $b = 1.243$  nm,  $c = 1.250$  nm (J. Fábry et al., Preparation and the crystal structure of a new manganate,  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . *J. Solid State Chem.* **73**, 520–523, 1988 and N. Floros, M. Hervieu, G. van Tendeloo, C. Michel, A. Maignan, and B. Raveau, The layered manganate  $\text{Sr}_{4-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ : synthesis, structural and magnetic properties. *Solid State Sci.*, 1998, **2**, 1–9). Prior to washing (red pattern), it is possible to distinguish some of the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  maxima (marked with green circles) concealed by the  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  peaks.  $\text{SrCO}_3$  contamination is also detected (marked with an asterisk).

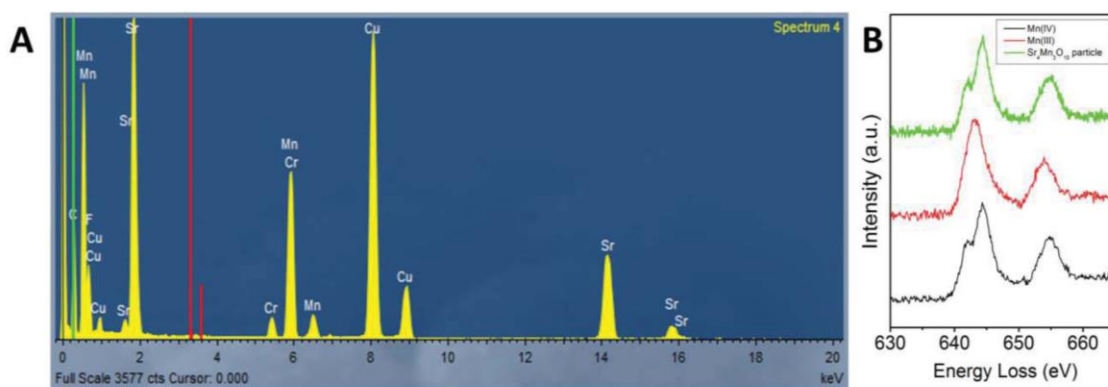


**Figure S2.** Low magnification TEM micrograph of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  nanoplatelet showing twinning along (001) planes. A detailed atomic resolution image of a twin plane is shown in the enlargement.



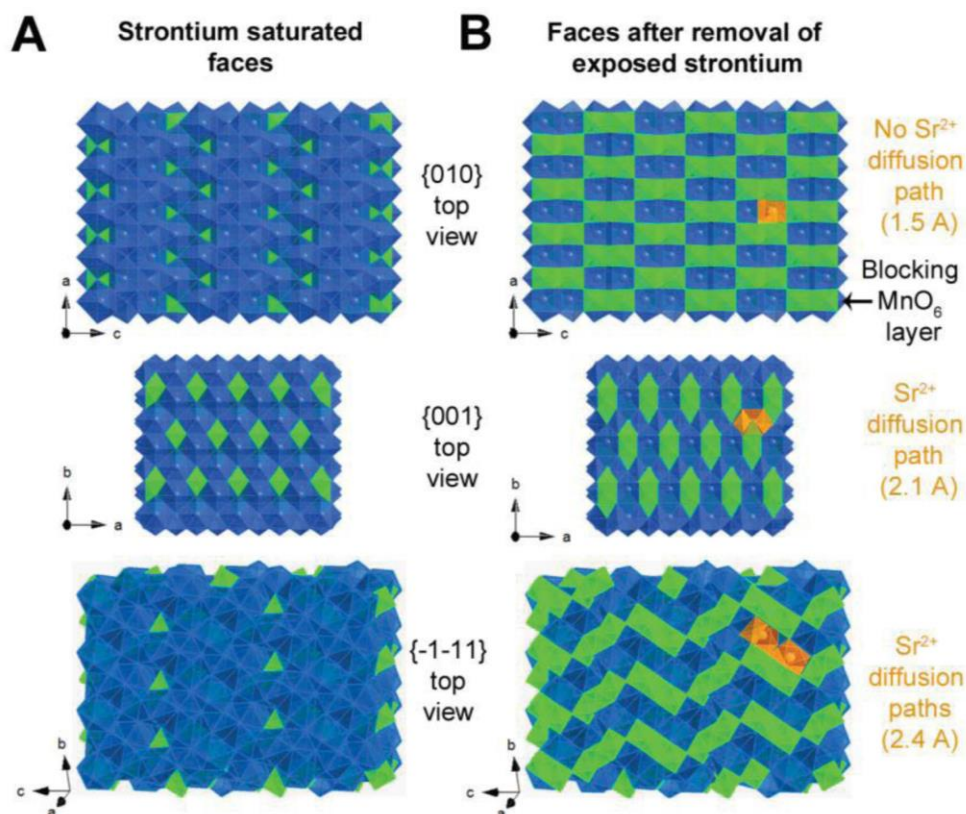
**Figure S3. Topology and nanometrology of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelets.** (A) SEM micrograph. (B) STEM-HAADF tomography. XY orthoslice from the 3D reconstruction of a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  particle and a model of its texture with distances and angles together with measurements of the thickness of the amorphous shell. 3D representations (**Figure 1M** and **Movie S1**) and SEM (**A**) show that the platelets are not flat but slightly oblong and get thinner at the edges, with thicknesses of 100 nm at the center and 20 nm at the edge. The width of the amorphous shell is  $\sim 21$  nm.

Local chemical analysis has been performed to identify the amorphous component, mostly localized on the particles edges, less frequently in the particles centre. Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) shows that crystalline areas exhibit the expected 4:3 Sr:Mn ratio (**Figure 1J**). Accordingly, the EELS spectrum of the Mn signal indicates only Mn (IV) in the crystalline part (**Figure 1L**). However, EDS and atomic scale EELS mapping (**Figure 1J** and **1L**) point out a depletion of Sr cations in the amorphous areas 2 and 3 (**Figure 1J**). In agreement with the electroneutrality principle, EELS spectra (**Figure 1L**) show a high concentration of reduced Mn (III) in the amorphous areas, especially in the shell (**Table S1**). The amorphous component can be precisely located in the shell and the core by STEM-HAADF electron tomography coupled to contrast analysis (**Figure 1M**). Notice that HAADF tomography (**Figure 1M**) does not show any evidence of amorphization on the basal faces in crystalline regions. This feature should be related to  $\text{Sr}^{2+}$  diffusion towards the outer layer of the different faces and can be rationalized (**Figure S5**) by the Mn-rich diffusion barrier set up on the basal faces.

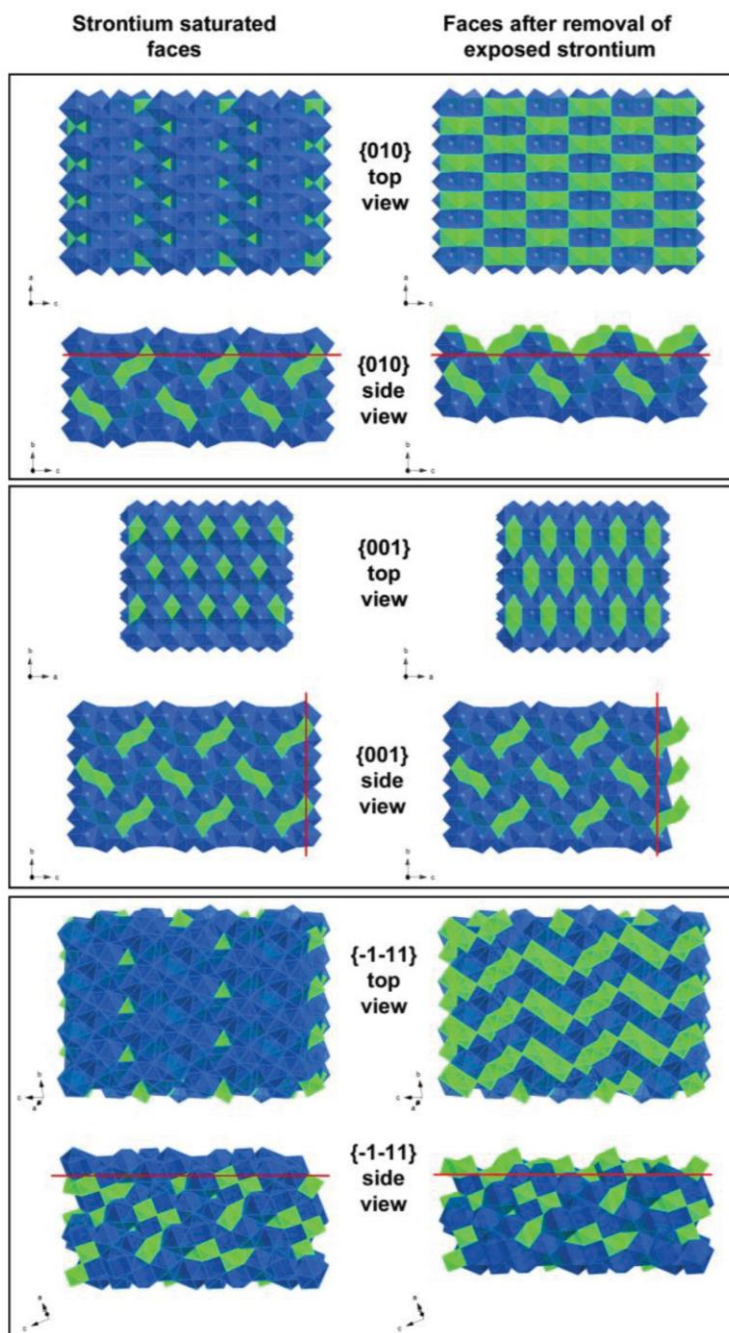


**Figure S4. Analytical TEM analysis of unwashed  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelets obtained after 1 h of heat treatment.** (A) EDX and (B) EELS analyses of unwashed particles within the quenched reaction medium. In A, the C and Cu signals come from the grid, the Cr signal comes from the sample holder. The red bars in A indicate the position of the K- $\alpha$  lines of potassium, which is absent from the spectrum and then can be ruled out as potential impurity that would have come from the  $\text{KMnO}_4$  reagent. The black and red EELS spectra in B are spectra of reference  $\text{Mn}^{4+}$  and  $\text{Mn}^{3+}$  species. The  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  particles (green) are solely made of  $\text{Mn}^{4+}$ . Altogether, EDX and EELS show that the unwashed particles are pure  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .



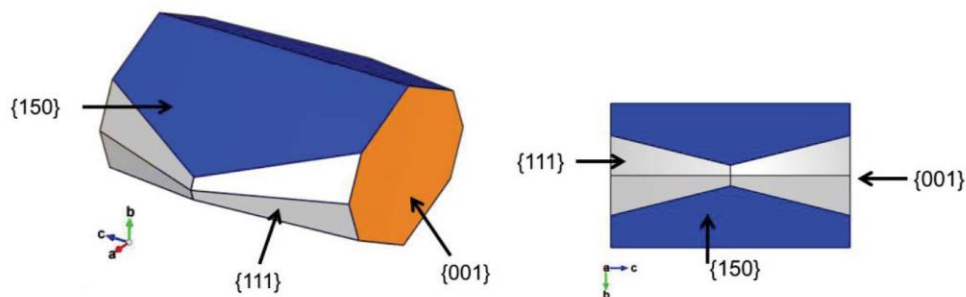


**Figure S5.** Structures of facets within the (A) Sr-rich reaction medium and (B) after removal of the  $\text{Sr}^{2+}$  top layer upon exposure to acidic water.  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively. The apparent selective amorphization of edges while basal faces remain fully crystalline (Figure 1A) may be rationalized by examining the structure of the different facets, indexed in Figure 2 and Figure S5. Because this phase transformation results from  $\text{Sr}^{2+}$  dissolution, such behaviour should be related to  $\text{Sr}^{2+}$  diffusion towards the outer layer of the different faces. Removal of exposed  $\text{Sr}^{2+}$  cations from the Sr-rich faces (A) results in Mn-rich layers (B). Mn-rich  $\{001\}$  and  $\{111\}$  faces possess similar diffusion channels, large enough to allow further  $\text{Sr}^{2+}$  removal. On the contrary, only the Mn-rich  $\{010\}$ -related basal planes exhibit narrow channels, so that the Mn-rich layer may act as a diffusion barrier and then slow down Sr removal and amorphization.

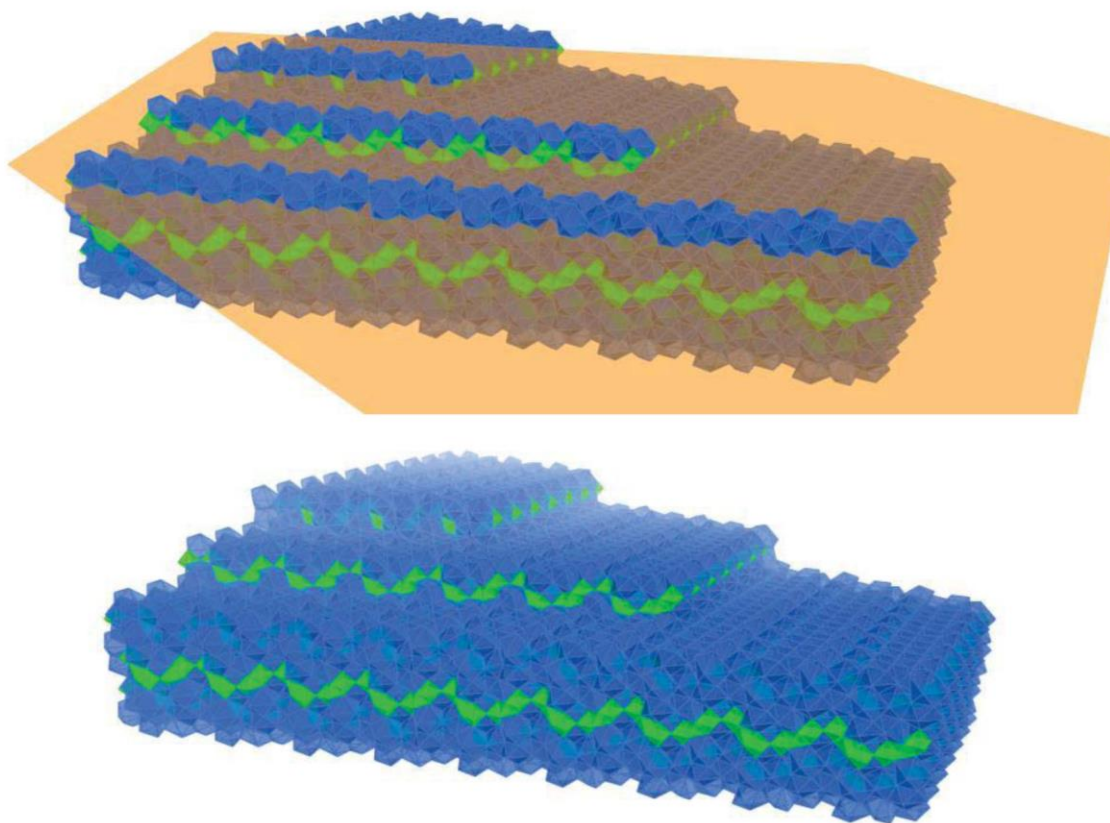


**Figure S6. Exposed faces of primary particles.**  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively. Top and side views. Left column shows most Sr-enriched slabs of each plane. Those correspond to the most probable composition of exposed facets in molten strontium hydroxide. Right column shows facets after removal of the  $\text{Sr}^{2+}$  cations exposed in the configuration of the left column.

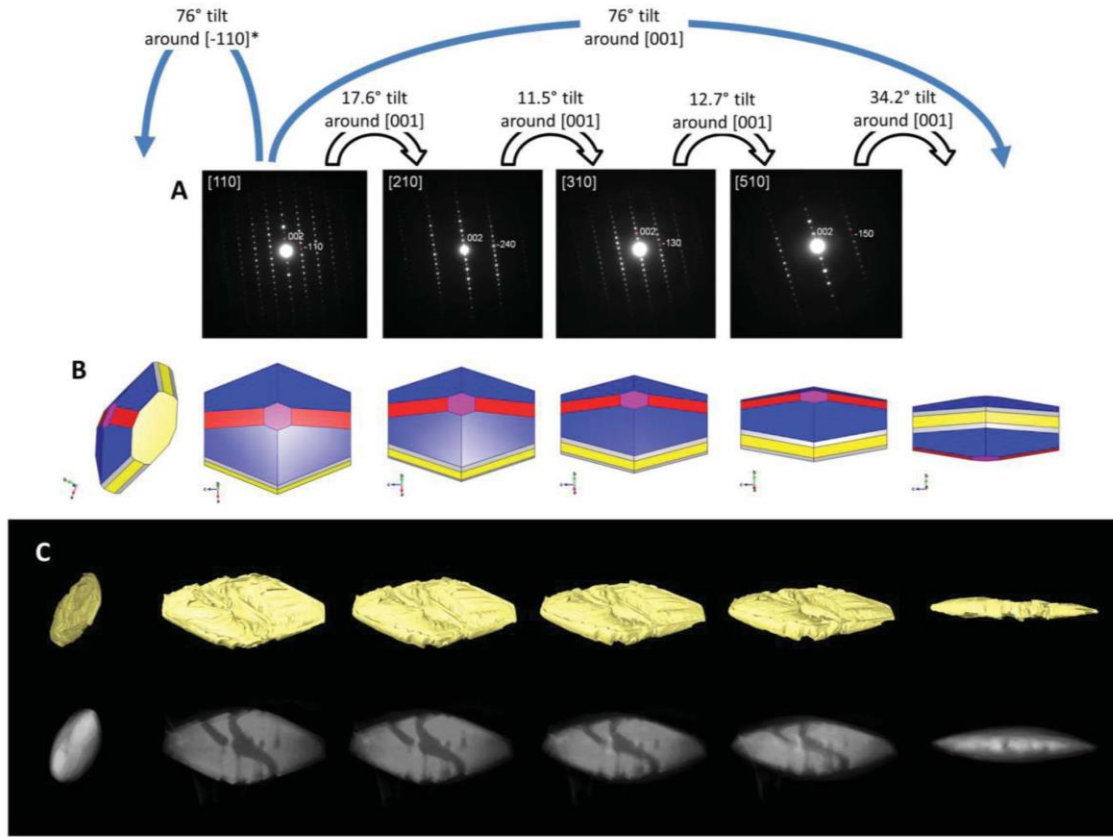




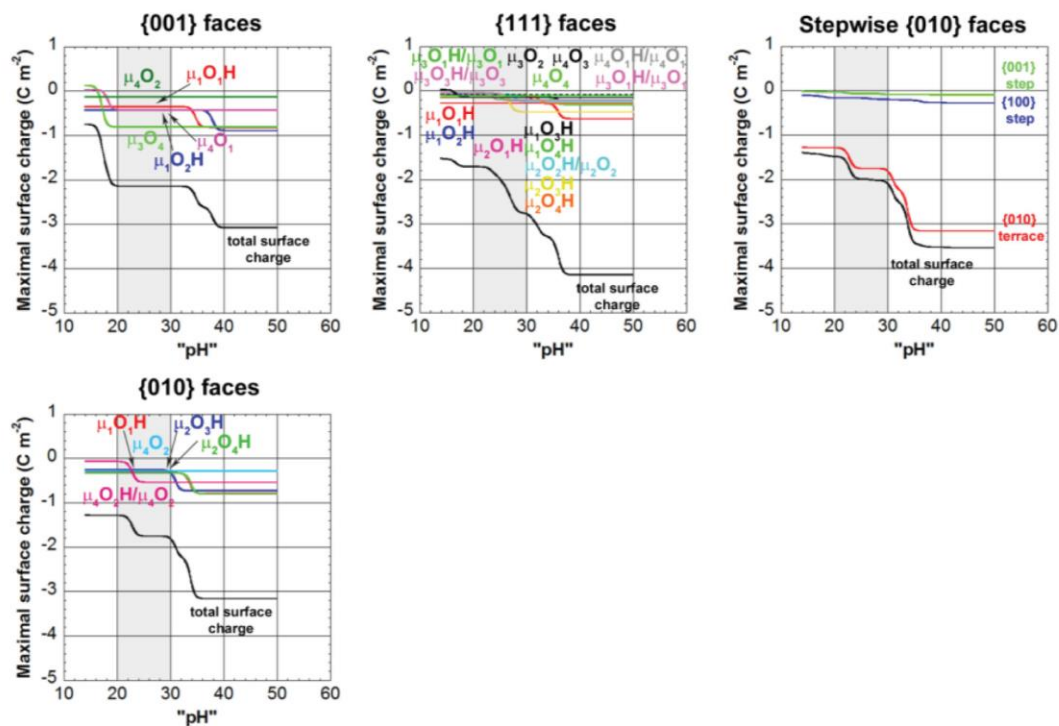
**Figure S7.** Tentative structural model of a nanoplatelet based on the  $\{001\}, \{111\}, \{150\}$  set of facets. Note the depression of the edges in the center of the platelets (left), which disagrees with SEM (Figure S3A) and STEM-HAADF tomography (Movie S1) data.



**Figure S8.**  $(001), (101)$ -stepwise  $(010)$  face with the most Sr-enriched configuration.  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively.

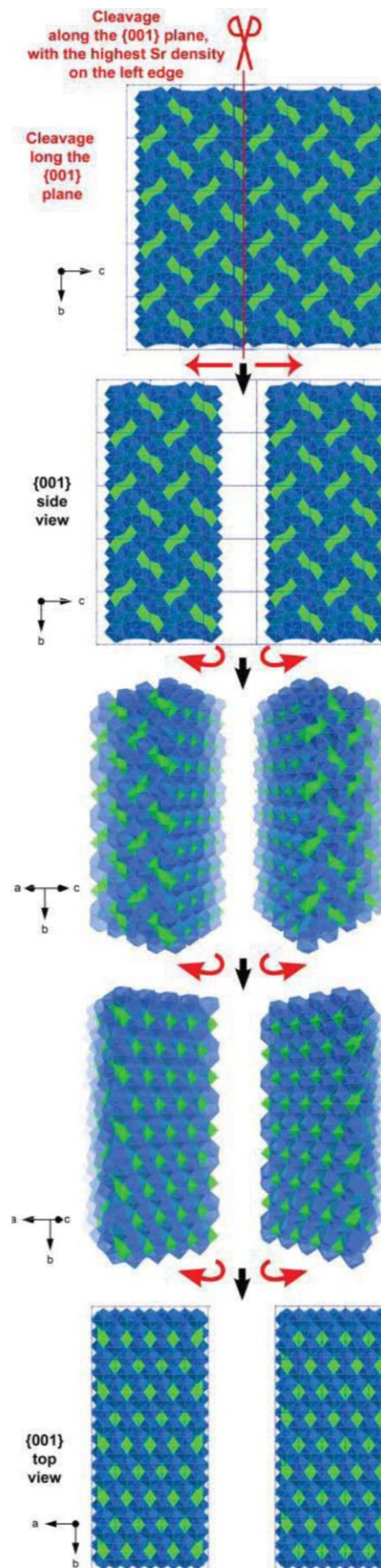


**Figure S9. Tilt series acquired on a  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  platelet from a sample washed after 72h of heat treatment.** (A) SAED patterns; (B) corresponding projections from the morphological model and projections at the maximum experimental tilt angle of  $76^\circ$  around the  $[-110]^*$  and  $[001]$  axes; (C) corresponding experimental projections from the STEM-HAADF tomography reconstruction.

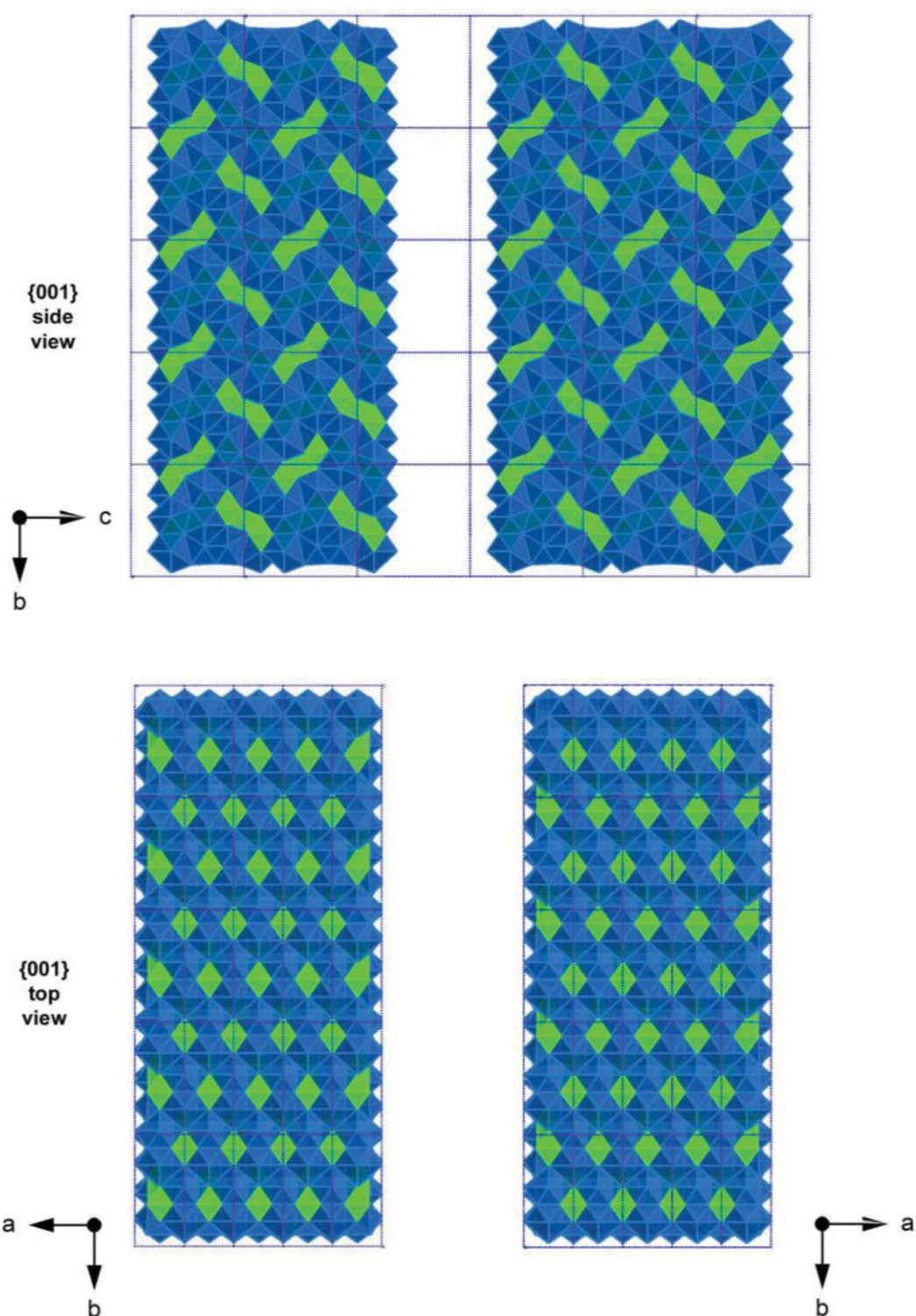
MUSIC<sup>2</sup> model

**Figure S10.** Maximal surface charges evaluated according to the MUSIC<sup>2</sup> model. See the “methods” section for the significance of “pH” in the molten hydroxide medium. The grey area is the most probable area corresponding to experimental conditions of particles growth. In the synthesis conditions (SI), {001} and {111} faces possess similar surface charge while stepwise {010} basal faces exhibit lower charge, so that surface repulsions should favour aggregation on basal faces, which disagrees with experimental observations.

**Figure S11.** Crystal cleaved along the  $\{001\}$  face.  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively. Process of cleavage. As explained in the main text, the choice of the cleavage position is made in order to ensure the highest possible density of Sr polyhedra on the left side, because the reaction medium in contact with the solid is strongly enriched in Sr (pure  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ). The left and right sides are complementary to each other (fusing them leads to a single crystal). In the specific case of the  $\{001\}$  plane, the left and right sides are identical. This shows that the  $\{001\}$  faces are complementary to themselves. In other words, different particles showing Sr-rich  $\{001\}$  faces in the reaction medium which assemble by oriented attachment on these faces yield a single crystal.

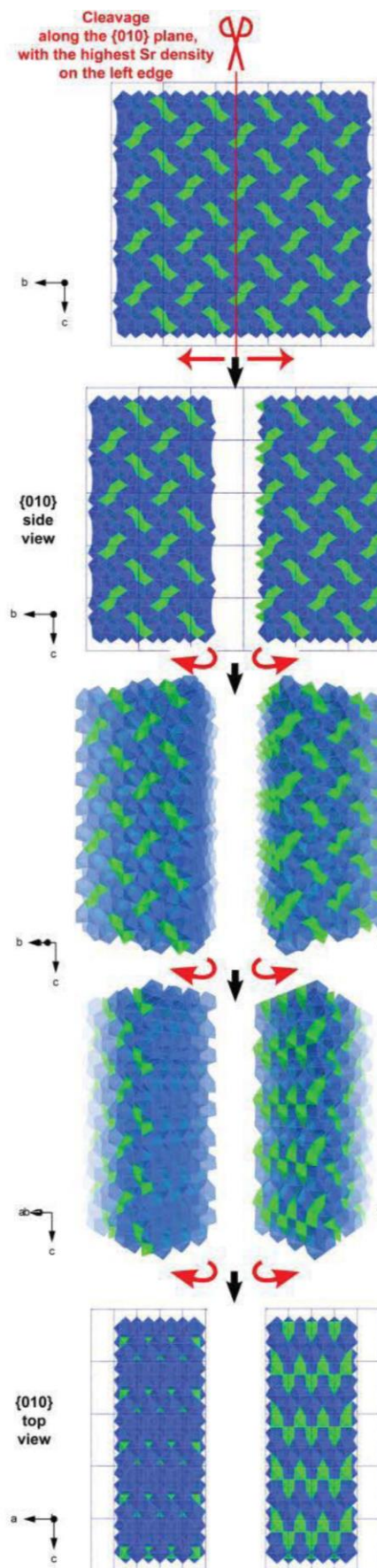




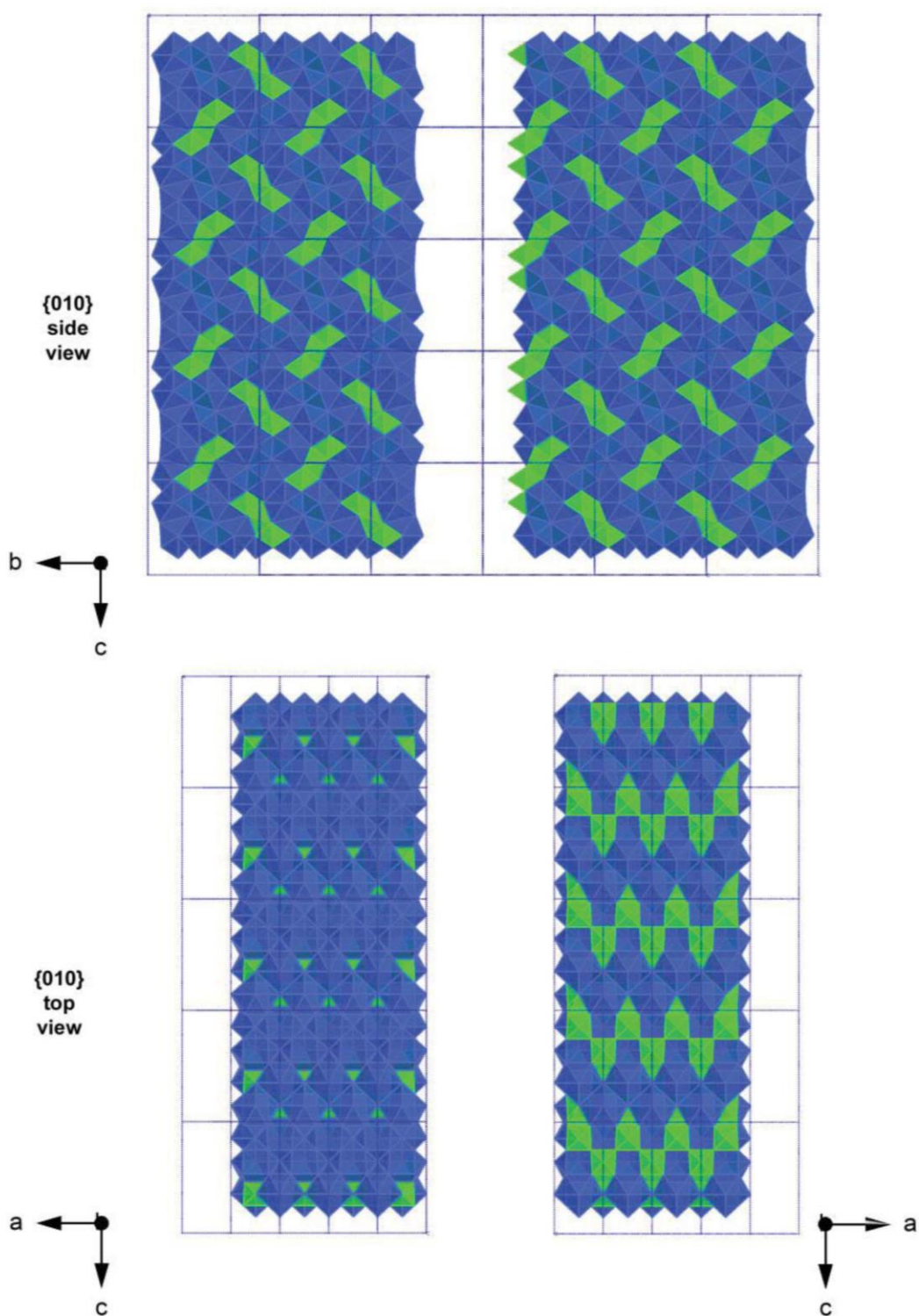


**Figure S12.** Crystal cleaved along the  $\{001\}$  face. MnO<sub>6</sub> and SrO<sub>10</sub> polyhedra are pictured in green and blue, respectively. Summary and zoom in of Figure S11.

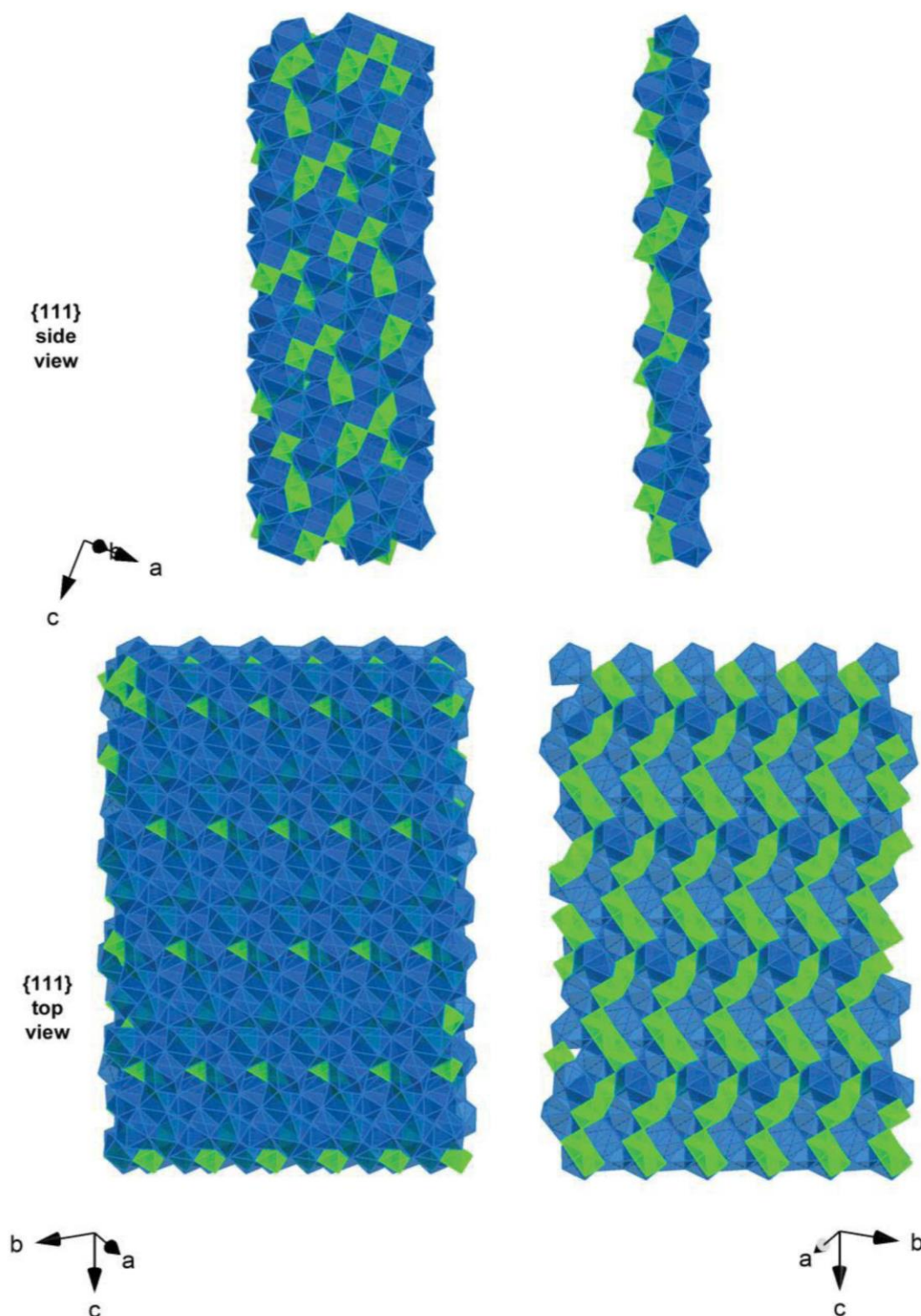
**Figure S13.** Crystal cleaved along the  $\{010\}$  face.  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively. Process of cleavage. As explained in the main text, the choice of the cleavage position is made in order to ensure the highest possible density of Sr polyhedra on the left side, because the reaction medium in contact with the solid is strongly enriched in Sr (pure  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ). The left and right sides are complementary to each other (fusing them leads to a single crystal). In the case of the  $\{010\}$  plane, the left and right sides are not identical. This shows that the  $\{010\}$  faces are not complementary to themselves. In other words, different particles showing Sr-rich  $\{010\}$  faces in the reaction medium cannot assemble by oriented attachment on the  $\{010\}$  faces.







**Figure S14.** Crystal cleaved along the  $\{010\}$  face.  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively. Summary and zoom in of Figure S13.



**Figure S15.** Crystal cleaved along the  $\{111\}$  face.  $\text{MnO}_6$  and  $\text{SrO}_{10}$  polyhedra are pictured in green and blue, respectively.

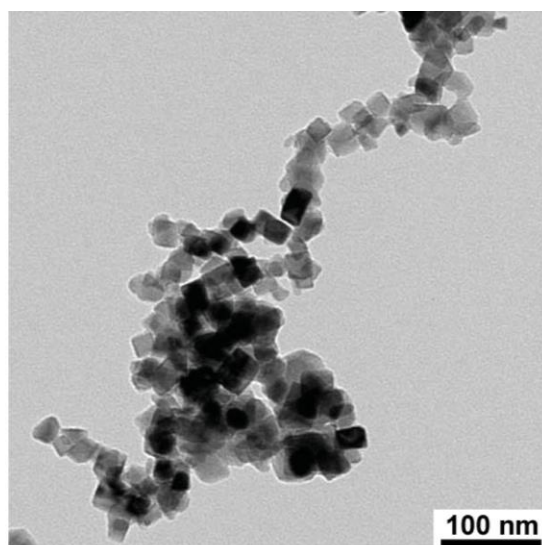


Figure S16. Low magnification TEM image of  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanocubes.

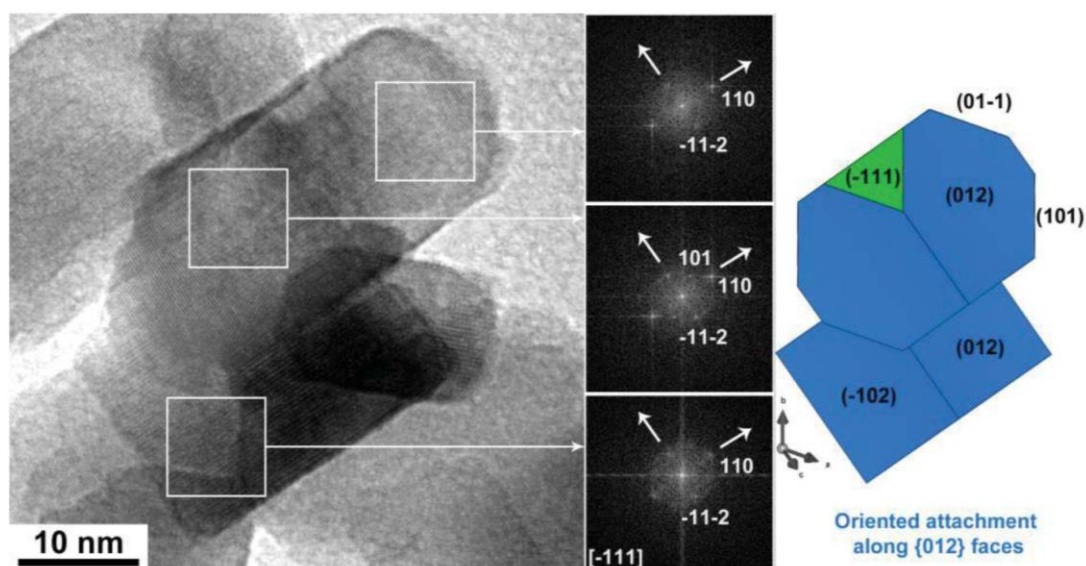
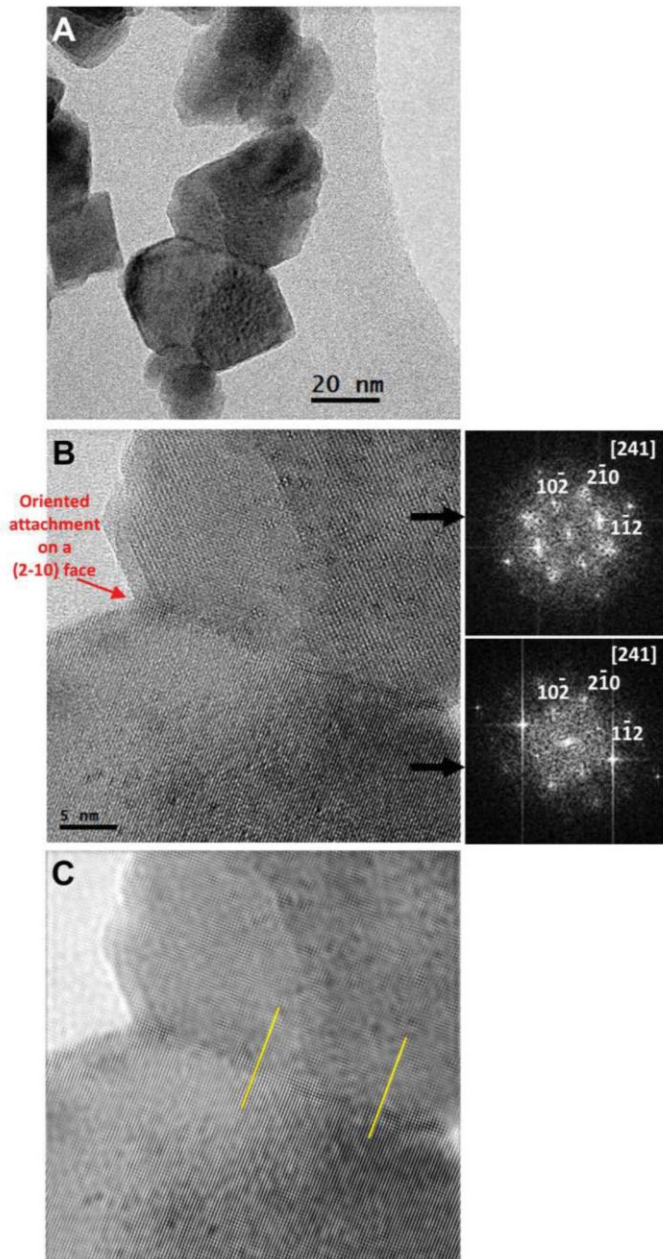
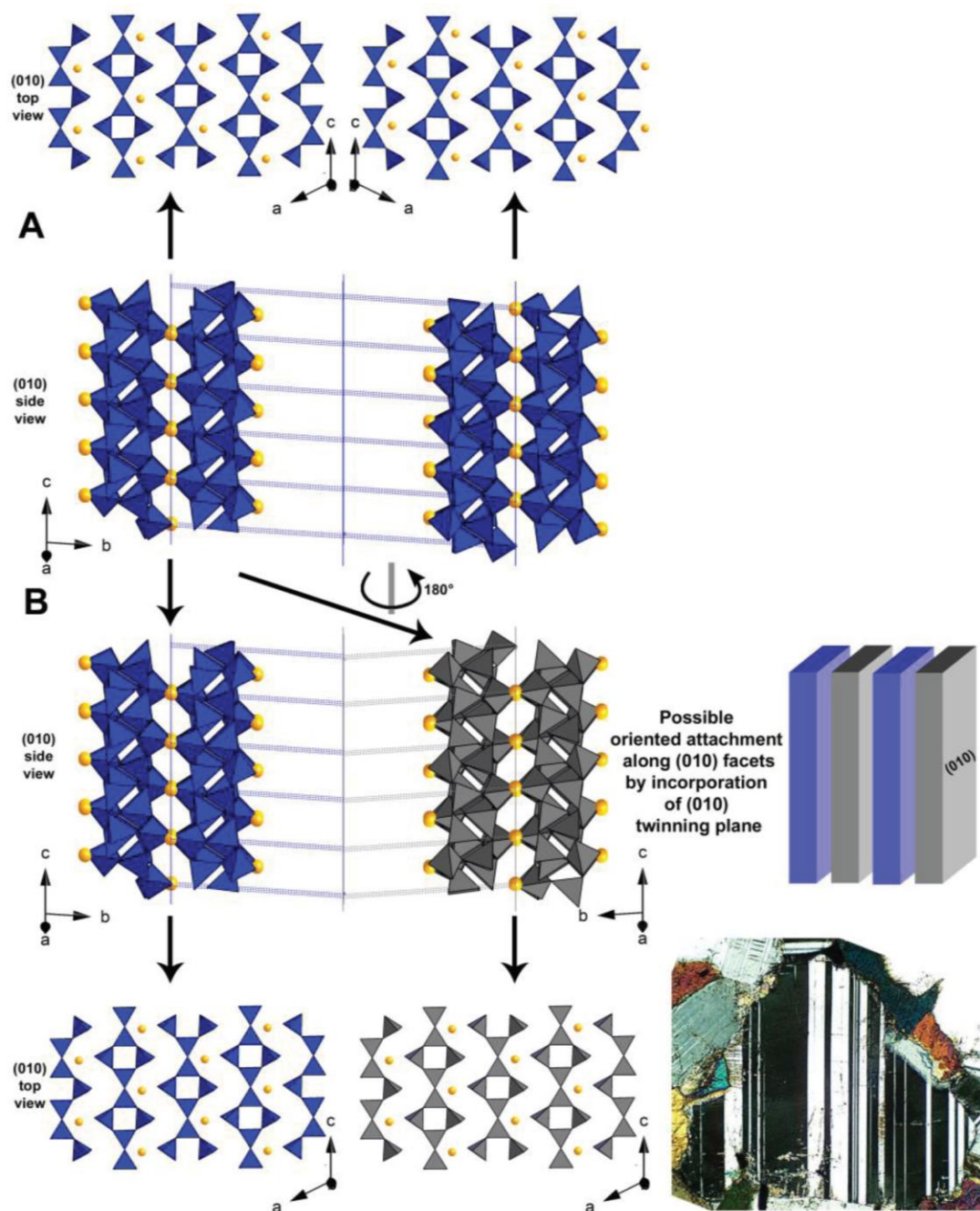


Figure S17. HRTEM analysis and scheme of two primary LSMO nanoparticles assembled by oriented attachment along the  $\{012\}$  faces. Fast Fourier Transforms show the oriented, single crystal, feature of the assembly. Note that some particles expose also minor  $\{-111\}$  facets and  $\{2-10\}$  facets (see Figure S18).

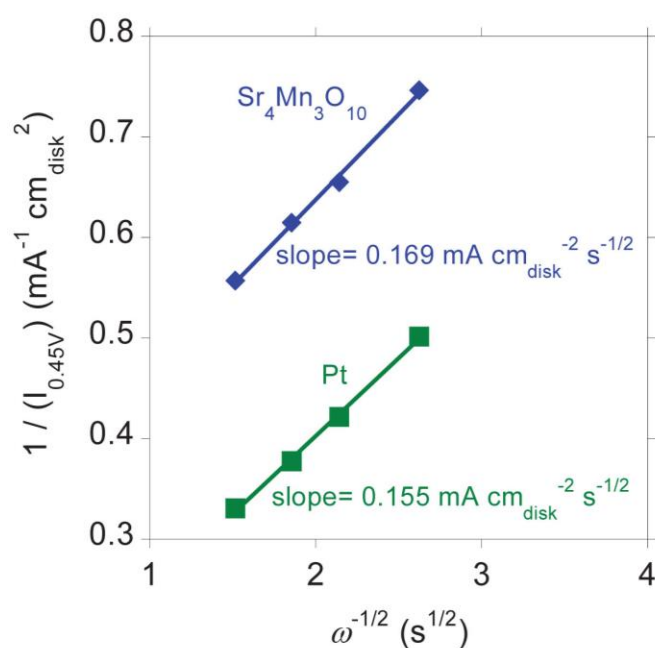




**Figure S18.** Example of oriented attachment on  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  nanoparticles exposing  $\{012\}$  and  $\{2-10\}$  facets. (A) TEM image of two attached particles, (B) enlargement of A, (C) Fourier filtered image from B.

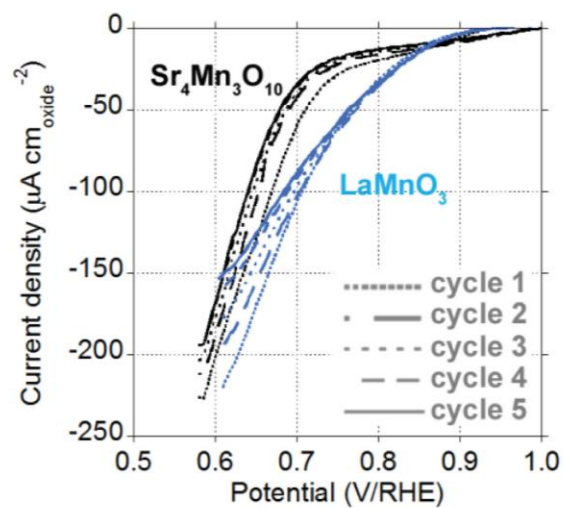


**Figure S19. Model of polysynthetic (010) twinning in plagioclase Albite.** Yellow sphere are Na<sup>+</sup> ions, blue tetrahedra are Si and Al coordination polyhedra. (A) Crystal structure of single crystal Albite cleaved along the (010) plane. (B) (010) twinning can be obtained by attachment of Albite platelets on (010) basal faces. A plagioclase crystal showing typical polysynthetic (010) twinning under polarized light is shown at the bottom right.



**Figure S20.** Koutecky-Levich plots for the oxygen reduction reaction on commercial Pt/C catalyst and on  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . The slope is inversely proportional to the number of electrons involved in the reaction. The multiplication factor is independent of the catalyst, so that parallel lines indicate the same number of involved electrons (J. Suntivich, H. A. Gasteiger, N. Yabuuchi, Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157, B1263). Pt is known to undergo ORR by a 4 electrons reduction down to water and used as a normalizing sample. The resulting number of electrons exchanged for  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  is 3.7





**Figure S21.** Electrochemical stability over the first 5<sup>th</sup> cycles of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{LaMnO}_3$  during oxygen reduction.

TABLES

**Table S1.** Energy loss (eV) of the Mn-L<sub>2,3</sub> edges for  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_5$  and  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .

Sample	E (eV) Mn-L <sub>3</sub>	E (eV) Mn-L <sub>2</sub>
Crystalline area $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$	644.4	654.9
Amorphous area $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$	641.9	653.6
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_8$	644.4	654.9
$\text{LaMn}^{3+}\text{O}_3$	643.2	654.0
$\text{Ca}_2\text{Mn}^{2+}_3\text{O}_5$	641.2	652.3

Mn-L<sub>2,3</sub> EELS spectra corresponding to standards as well as crystalline and amorphous areas of  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  are shown in **Figure 1L**. The corresponding Mn-L<sub>2,3</sub> energy loss values are summarised in **Table S1**. In the crystalline areas, the high energy resolution achieved allows observing the splitting of the Mn-L<sub>3</sub> line in agreement with calculated octahedral environment  $\text{Mn}^{4+}$  spectrum [G. Radtke, C. Maunders, S. Lazar, F.M.F. de Groot, J. Etheridge, G.A. Botton, “The role of Mn in the electronic structure of  $\text{Ba}_3\text{Ti}_2\text{MnO}_9$ ” *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (2005) 3436–3440]. The energy of both L<sub>3</sub> (644.4 eV) and L<sub>2</sub> (654.9 eV) white lines are in agreement with those exhibited by  $\text{Mn}^{4+}$  in  $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$  confirming that Mn is only present as  $\text{Mn}^{4+}$  in the crystalline zones of the  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  particles. However, when the analysis is performed on the amorphous areas, the shift of the Mn-L<sub>2,3</sub> edge towards lower energies indicates a higher concentration of manganese in lower oxidation state in agreement with the observed Sr depletion in order to balance electroneutrality.

## VI.2.2. Conclusiones

El método de síntesis de sales fundidas ha permitido obtener, por primera vez, el óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  con tamaño de partícula nanométrico. Las nanopartículas son cristalinas y presentan forma de plaqueta hexagonal. Gracias a la doble función del  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como reactivo y disolvente, se evita la formación de fases secundarias. Después de un proceso de lavado (con  $\text{HNO}_3$  cc), se obtiene una fase pura a 600 °C con solo una hora de tratamiento térmico.

La etapa de lavado determina, en gran medida, la composición y morfología de las partículas. El ácido nítrico utilizado ataca las zonas más sensibles de las partículas generando bordes amorfos en todas ellas, así como en el interior de las mismas.

La combinación de distintas técnicas de microscopía electrónica de transmisión con resolución atómica, tomografía de electrones de alta resolución, microscopía electrónica de barrido, junto a las técnicas espectroscópicas asociadas, EDS y EELS, nos ha permitido caracterizar de forma detallada tanto la morfología como la microestructura de las partículas. En las zonas cristalinas de cada partícula la relación catiónica es  $\text{Sr}:\text{Mn} = 4:3$  con el Mn en estado de oxidación IV; el orden a largo alcance se interrumpe por la presencia planos de macla a 180 ° a lo largo del eje c. Todas las partículas presentan zonas amorfas, con una relación  $\text{Sr}:\text{Mn} \approx 1:3$ , probablemente debido a la disolución parcial del Sr durante la etapa de lavado con ácido. En las zonas amorfas del cristal el Mn se encuentra en estado de oxidación II y III.

Este trabajo constituye la primera evidencia de un mecanismo de crecimiento de tipo acoplamiento orientado ("*Oriented Attachment*", OA) en sales fundidas. Las partículas, en sus primeras etapas de formación, crecen de forma epitaxial a lo largo de la dirección (001).

Debido a la elevada fuerza iónica del medio de reacción, el mecanismo de crecimiento orientado no sigue los estándares habituales en los que la fuerza motriz son las interacciones electrostáticas o enlaces entre ligandos superficiales. En este caso, el mecanismo de crecimiento se produce vía reconocimiento superficial de las caras (001), saturadas en Sr, que componen la partícula. Este acoplamiento orientado de partículas primarias da lugar a monocristales de la fase  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .

Hay que destacar que el mecanismo propuesto para la formación de estas nanopartículas, acoplamiento orientado vía reconocimiento superficial, podría esclarecer algunos aspectos relacionados con los procesos geológicos implicados en la formación de rocas ígneas por solidificación del magma (fundamentalmente, un medio silicato fundido).



### VI.3. APÉNDICE

#### Estudio morfológico y de las caras cristalográficas de las nanopartículas de $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$

Para poder entender la reactividad y el mecanismo de crecimiento de las partículas del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  se ha llevado a cabo su estudio morfológico: análisis del tamaño, forma y cristalografía de las partículas en las distintas etapas de su formación, en un medio fundido.

El estudio morfológico se ha llevado a cabo mediante el uso combinado de técnicas de imagen y difracción asociadas a la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM) como son la difracción de electrones de área seleccionada (SAED), imágenes SEM, imágenes de alta resolución TEM (HRTEM) y tomografía electrónica TEM en modo barrido ("Scanning TEM", STEM). El estudio se completó con la modelización 3D de las partículas utilizando el programa de modelización VESTA3.

Para la caracterización textural de las partículas, se recogieron imágenes SEM. La **figura VI.3.1a** muestra la micrografía de barrido de un conjunto representativo de partículas del óxido  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . En la imagen se observa claramente que las partículas presentan una morfología de plaquetas hexagonales. Es importante señalar que dichas plaquetas no son planas, apreciándose una zona central más gruesa en relación a los extremos de la partícula (indicada mediante flechas amarillas en la imagen).

Con el fin de caracterizar la morfología de las partículas en las tres dimensiones del espacio, se llevó a cabo el estudio de una partícula representativa, mediante tomografía electrónica (**figura VI.3.1b y c**).

Las proyecciones axiales del tomograma obtenidas en las direcciones ZX y ZY (**figura VI.3.1b**) confirman el mayor espesor de las partículas en la zona central y estimando un valor de espesor próximo a 70 nm. Es importante señalar que, dada la morfología en forma de plaqueta que exhiben las partículas, al ser depositadas sobre la rejilla para su estudio por TEM, presentan una orientación próxima al eje de zona [110]. Esto implica que durante la adquisición del conjunto de imágenes a diferentes ángulos (desde  $-76^\circ$  hasta  $+76^\circ$ ) para su posterior reconstrucción tridimensional, no es posible obtener experimentalmente información de proyecciones cercanas a la orientación perpendicular a  $\langle 110 \rangle$ , ya que implicaría giros cercanos a  $90^\circ$ . Esta falta de información es el denominado "missing wedge" y podría afectar a la precisión en la estimación del espesor de las partículas.

La limitación experimental que produce el *missing wedge* se manifiesta en forma de elongación del objeto reconstruido en esa dirección. El factor de elongación, **e**, se puede medir de acuerdo con la siguiente fórmula:

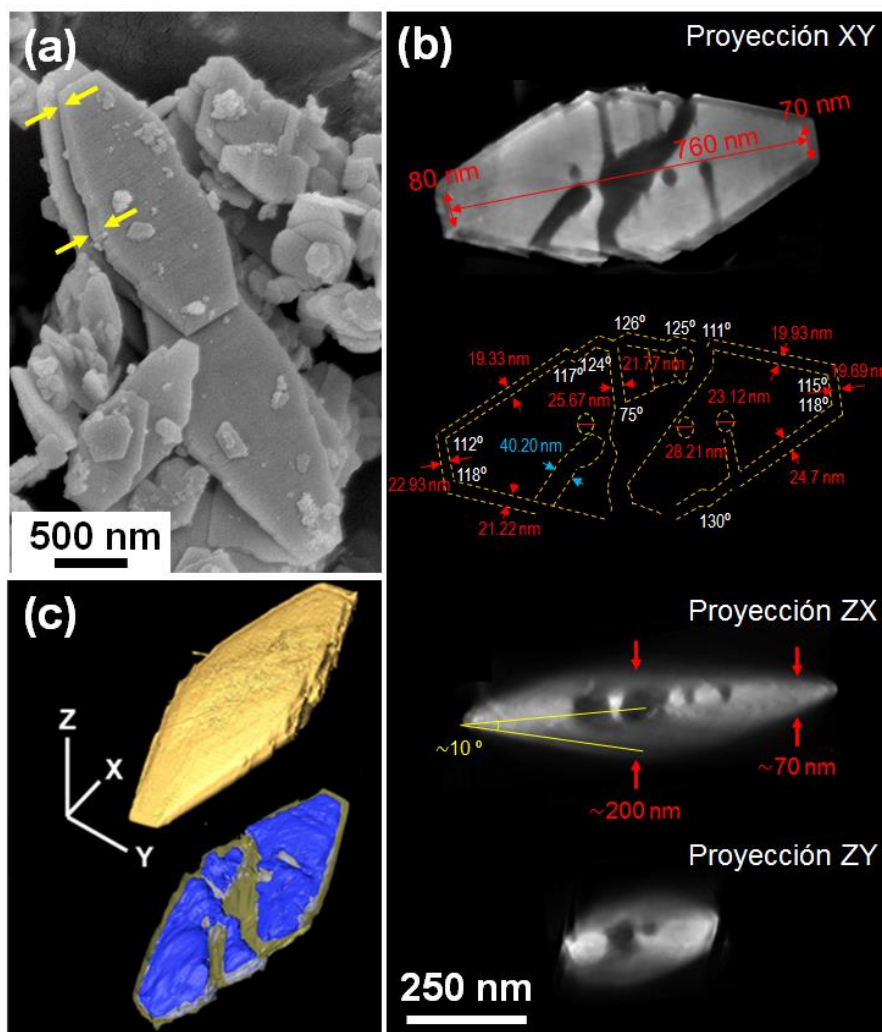
$$e = ((a_{\max} + \sin a_{\max} \cos a_{\max}) / (a_{\max} - \sin a_{\max} \cos a_{\max}))^{1/2}$$

donde  $a_{\max}$  es el ángulo máximo de giro<sup>13</sup>.

En nuestro caso, el ángulo máximo experimental es de  $76^\circ$ , por lo que el factor de elongación correspondiente para nuestra reconstrucción es  $\sim 1.19$ . Así pues, el efecto del *missing wedge* sobre la reconstrucción del objeto sería el de una elongación máxima de alrededor de un 20 % a lo largo de la dirección z, que correspondería al eje

<sup>13</sup> Radermacher, M. *Weighted Back-projection Methods*. Plenum Press, New York, **1992**.

que delimita el espesor de la partícula. Teniendo esto en cuenta, el espesor en el centro de la partícula podría verse modificado, como máximo, hasta un valor de 170 nm. En este sentido, el estudio por tomografía electrónica confirma el mayor espesor en el centro de la partícula que en los extremos (variación de espesor estimada de 10 ° a lo largo de la partícula).



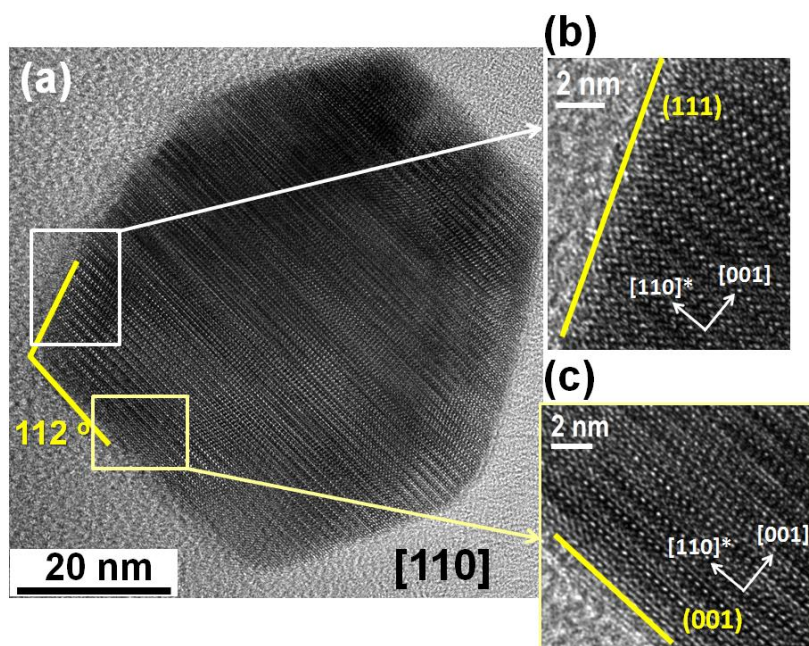
**Figura VI.3.1.** (a) Micrografía SEM de partículas  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . (b) Proyección axial del tomograma de una partícula en las direcciones XY, ZX y ZY. Se incluye la metrología de la dirección XY. (c) Reconstrucción topológica de la partícula resaltando las zonas cristalinas (azul) y amorfas (amarillo).

Además, a partir del análisis de la proyección axial del tomograma en la dirección XY (**figura VI.3.1b**) es posible identificar un alto grado de rugosidad en la superficie de las partículas, así como la presencia de zonas amorfas en su interior y en el perímetro. Estos datos texturales son de máxima relevancia para la modelización tridimensional de las partículas que se describe más adelante.

La determinación de las caras cristalográficas de las partículas se ha llevado a cabo a partir del análisis de las imágenes HRTEM. La **figura VI.3.2a** muestra la imagen HRTEM de una partícula representativa a lo largo del eje de zona  $[110]$ . A partir del análisis de las direcciones cristalográficas observadas es posible determinar los planos cristalográficos que constituyen las correspondientes caras laterales y apicales.



Como se observa en la imagen HRTEM (**figura VI.3.2b**), las caras apicales son perpendiculares a la dirección cristalográfica (001) lo que indica que los planos cristalográficos apicales pueden corresponder a los {001}. En el caso de las caras laterales la imagen HRTEM en la **figura VI.3.2c** muestra que la dirección cristalográfica (111) es paralela a dichas caras. Esta dirección estaría contenida en las caras laterales por lo que éstas pueden definirse como planos cristalográficos {111}. El ángulo formado por los planos cristalográficos {001} y {111} en la estructura de estas partículas ( $a = 0.547$  nm,  $b = 1.238$  nm y  $c = 1.251$  nm; Grupo Espacial:  $\text{Cmca}$ ) es  $111.8^\circ$ , que coincide con el ángulo medido experimentalmente ( $112^\circ$ ) formado por las caras laterales y apicales (**figura VI.3.2a**) lo que confirma las caras cristalográficas propuestas.



**Figura VI.3.2.** (a) Imagen HRTEM de una partícula  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  a lo largo del eje de zona [110] y sus correspondientes ampliaciones de alta resolución mostrando las caras (b) apical (001) y (c) lateral (111).

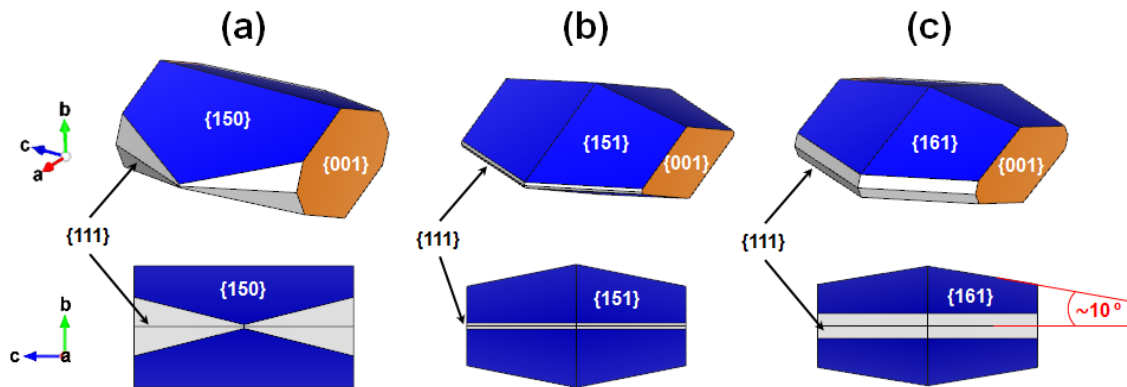
Como se ha indicado anteriormente, debido a su morfología en forma de plaquetas, todas las partículas analizadas ( $\sim 100$  partículas) tienen una orientación próxima al eje de zona [110]. Esto indica que sus caras basales deben estar formadas por planos cristalográficos perpendiculares, o muy próximos, a este eje de zona. En este sentido, las caras basales podrían estar formadas por planos del tipo  $\{1k0\}$ ,  $k \geq 5$ . En concreto, el plano  $\{150\}$  es casi perpendicular a la proyección  $\langle 110 \rangle$  ( $88^\circ$ ).

En la **figura VI.3.3a** se muestra el modelo morfológico obtenido considerando los planos {001}, {111} y {150} para las caras apicales, laterales y basales, respectivamente. Como puede observarse, este modelo no reproduce la variación de espesor observada a lo largo de la dirección (001). Además, el conjunto de planos propuesto genera caras laterales que presentan menor espesor en la zona central de las partículas lo que no se corresponde con las imágenes SEM.

Descartada la familia de planos  $\{1k0\}$ , la siguiente familia de planos más próximos a la ortogonalidad, con respecto a la proyección  $\langle 110 \rangle$ , es la familia  $\{1k\ell\}$ . En las **figuras VI.3.3b y c** se muestran los modelos morfológicos teniendo en cuenta los posibles planos  $\{151\}$  y  $\{161\}$  como caras basales, respectivamente. Como se observa, el modelo que incluye planos  $\{151\}$  da lugar a una morfología prácticamente sin caras

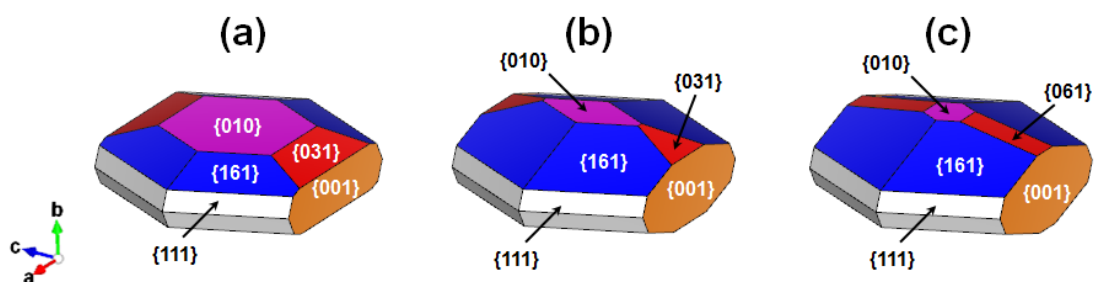
laterales, no correspondiendo a la evidencia experimental de los planos observados por SEM.

En el caso del modelo generado considerando como caras laterales planos cristalográficos  $\{161\}$  (figura VI.3.3c), sí se observa la formación de caras laterales planas y, además, se genera una diferencia de espesor entre la zona central y los extremos de la partícula a lo largo de la dirección  $(001)$  de  $10^\circ$ . Este resultado está en completo acuerdo con el dato experimental obtenido por tomografía electrónica.



**Figura VI.3.3.** Modelos morfológicos de una partícula  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  utilizando planos  $\{001\}$  y  $\{111\}$  para las caras apicales y laterales, respectivamente; y planos (a)  $\{150\}$ , (b)  $\{151\}$  y (c)  $\{161\}$  para las caras basales.

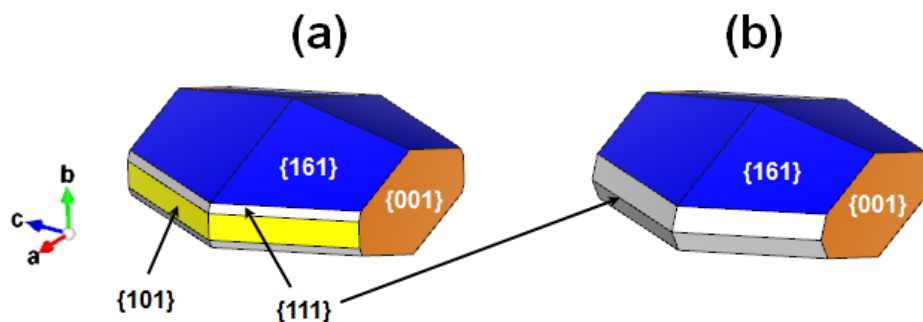
Si bien el modelo con planos  $\{161\}$  formando las caras basales de las partículas se ajusta perfectamente a los datos experimentales, no podemos descartar la posible presencia de otros planos, como por ejemplo  $\{010\}$  o  $\{0kl\}$ , ya que la inclusión de estas caras extra no estaría en desacuerdo con las observaciones experimentales. En la figura VI.3.4 se muestra una partícula con combinación de caras  $\{061\}$ ,  $\{010\}$  y  $\{031\}$  como componentes extra de la cara basal  $\{161\}$ .



**Figura VI.3.4.** Modelos morfológicos de una partícula  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  utilizando planos  $\{001\}$ ,  $\{111\}$  y  $\{161\}$  para las caras apicales, laterales y basales, respectivamente; y la posibilidad de combinación de planos (a)  $\{010\}$  y  $\{031\}$  en gran extensión, (b)  $\{010\}$  y  $\{031\}$  en pequeña extensión y (c)  $\{010\}$  y  $\{061\}$  en pequeña extensión, para las caras basales.

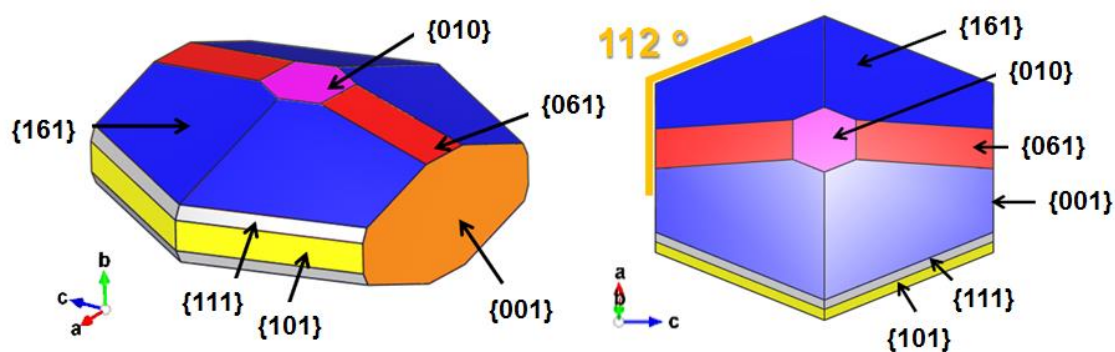
Sin embargo, durante la exhaustiva caracterización de estas partículas por SAED y HRTEM no se han detectado partículas orientadas en ejes de zona perpendiculares a los planos  $\{010\}$  o  $\{031\}$ , por lo que, aunque no se puede descartar la presencia de planos  $\{0kl\}$  en las caras basales, sí es posible afirmar que los planos  $\{161\}$  componen principalmente las caras basales de las partículas  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  (orientadas siempre próximas a la proyección  $\langle 110 \rangle$ ). Considerando estos datos el modelo más plausible es el definido por el conjunto de planos  $\{001\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{010\}$  y  $\{061\}$  (Figura VI.3.4c).

Es importante señalar que, de acuerdo con la información obtenida de las imágenes SEM (**figura VI.3.1a**), las caras laterales de las partículas son planas y no biseladas como sugiere el modelo inicialmente propuesto de caras laterales formadas por planos  $\{111\}$  (**figura VI.3.5b**). En este sentido, la combinación de planos  $\{111\}$  y  $\{101\}$  en las caras laterales conduciría a un modelo morfológico representado en la **figura VI.3.5a** que se ajusta completamente a todos los datos experimentales.



**Figura VI.3.5.** Modelos morfológicos de una partícula  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  utilizando planos  $\{001\}$  y  $\{161\}$  para las caras apicales y basales, respectivamente; y planos (a)  $\{101\}$  y  $\{111\}$  y (b) sólo  $\{111\}$  para las caras laterales.

El estudio realizado nos permite proponer el modelo morfológico que se muestra en la **figura VI.3.6** basado en los planos  $\{001\}$  para las caras apicales,  $\{111\}$  y  $\{101\}$  para las caras laterales y  $\{161\}$ ,  $\{061\}$  y  $\{010\}$  o  $\{010\}$  para las caras basales.

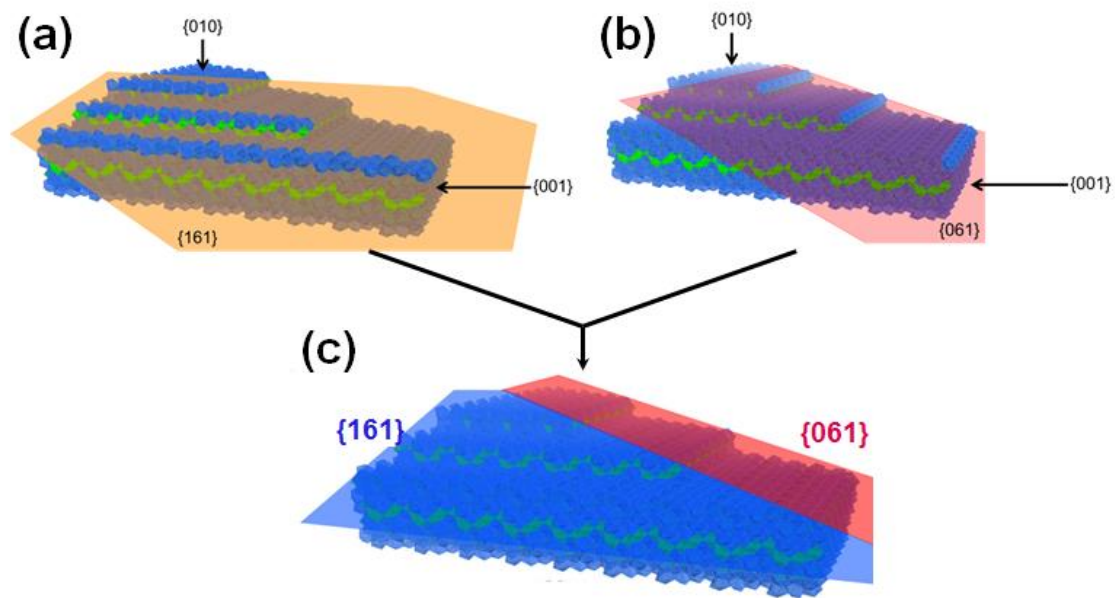


**Figura VI.3.6.** Modelo morfológicos de una partícula  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ . Se ha señalado el ángulo de  $112^\circ$  entre las caras laterales y apicales.

Para completar el estudio morfológico es necesario considerar, a partir del modelo propuesto, la rugosidad observada en los experimentos de tomografía electrónica (ver **figura VI.3.1b**) en las caras basales de la partícula. En este sentido, las caras basales formadas por planos  $\{161\}$  y  $\{061\}$  deben ser definidas a partir de un modelo que introduzca rugosidad en los planos descritos.

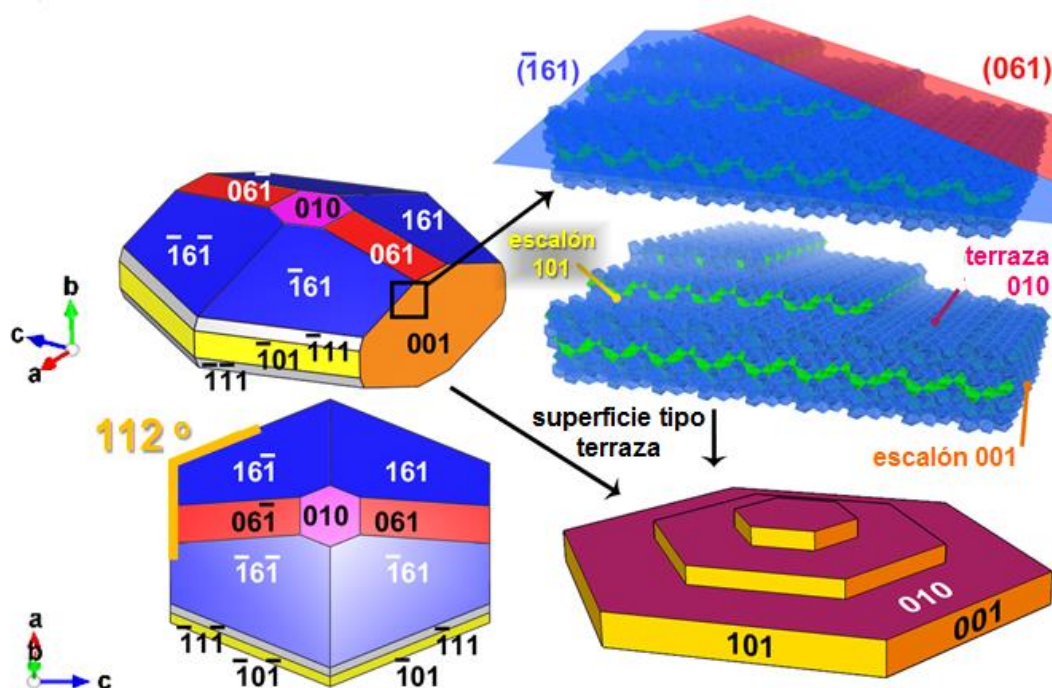
En este punto, es necesario señalar que la superficie de estas caras debe reflejar el exceso de hidróxido de estroncio en el medio de reacción, tal y como se escribe en detalle en el capítulo VI, apartado VI.2.1 de esta tesis. Por lo tanto, la reconstrucción topológica de las caras  $\{161\}$  y  $\{061\}$  debe considerar saturación en estroncio. Estas consideraciones se cumplen si consideramos la cara  $\{161\}$  constituida por terrazas

formadas por planos  $\{010\}$  con escalones  $\{101\}$  una de cada seis celda unidad a lo largo de la dirección  $a$  de la estructura (**figura VI.3.7a**). De la misma forma, las caras  $\{061\}$  estarán constituidas por terrazas  $\{010\}$  con escalones  $\{001\}$ , una de cada seis celdas unidad (**figura VI.3.7b**).



**Figura VI.3.7.** Modelo tridimensional de la estructura en escalones de las caras **(a)**  $\{161\}$  y **(b)**  $\{061\}$ . **(c)** Ambos conjuntos para una partícula  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  mostrando saturación de estroncio en la superficie. Se muestran los poliedros de coordinación del Mn ( $\text{MnO}_6$  en verde) y del Sr ( $\text{SrO}_{10}$  en azul)

En resumen, el conjunto de datos experimentales permite proponer un modelo morfológico para las partículas  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  compuesto por planos cristalográficos  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{161\}$ ,  $\{061\}$  y  $\{010\}$  que reproduce el mayor espesor de las partículas en la zona central que en los extremos así como la superficie rugosa de sus caras basales. El resumen gráfico del modelo morfológico propuesto se muestra en la **figura VI.3.8**.



**Figura VI.3.8.** Modelo morfológico en 3D de una partícula de  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ ; modelo estructural local de una cara basal formada por planos  $\{161\}/\{061\}$  en forma de terraza con escalones. Se muestran los poliedros de coordinación del Mn ( $\text{MnO}_6$  en verde) y del Sr ( $\text{SrO}_{10}$  en azul); modelo morfológico de tipo terraza para las caras basales.





## **VII. Conclusiones generales/ General conclusions**



## VII. Conclusiones generales

1. Mediante distintos métodos de síntesis a temperaturas moderadas, se han podido obtener nanopartículas de óxidos mixtos de Sr y Mn de composición  $\text{SrMnO}_3$  y  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ .
2. La síntesis hidrotermal, en medio básico (hidróxido de potasio), no es un método adecuado para la obtención de nanopartículas del sistema  $\text{SrMnO}_3$ . La estabilización de la fases  $\text{K}_{0.04}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  tipo birnesita (altas concentraciones de KOH) y  $\text{SrMn}_3\text{O}_6$  (bajas concentraciones de KOH) impide la obtención de una monofase 4H- $\text{SrMnO}_3$  en forma de nanopartículas. Para eliminar las fases secundarias se necesitan tiempos de reacción más largos, lo que da lugar a partículas micrométricas cuya morfología varía en función del precursor metálico utilizado y de los parámetros de reacción (temperatura, pH, [KOH], etc.)
3. Por descomposición térmica del precursor metal-orgánico con relación estequiométrica  $\text{Sr:Mn} = 1:1$ ,  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ , se obtienen nanopartículas dispersas del óxido  $\text{SrMnO}_3$  de tamaño medio 70 nm. La mayor reactividad de las nanopartículas permite la reducción controlada de la fase a baja temperatura (220 °C), hasta una composición  $\text{SrMnO}_{2.82}$ , manteniendo la subred catiónica 4H prácticamente inalterada. El análisis microestructural a nivel atómico nos ha permitido establecer el mecanismo de este proceso de reducción topotáctica.
4. Se ha estudiado la influencia de la composición, morfología y tamaño de partícula en las propiedades magnéticas de las muestras. Todas ellas presentan un orden AFM con una  $T_N$  en el intervalo entre 275-278 K. Este comportamiento es análogo al que presenta el óxido  $\text{SrMnO}_3$  *bulk*. Por otro lado, dependiendo del método de síntesis utilizado, pueden producirse ligeras variaciones en la composición catiónica y aniónica de la fase 4H que se reflejan en las propiedades magnéticas de estos materiales. El tamaño nanométrico se manifiesta en un comportamiento tipo "Exchange Bias" (EB) a baja temperatura.
5. Las micropartículas de  $\text{SrMnO}_3$  obtenidas por síntesis hidrotermal presentan un cambio de color de negro, a temperatura ambiente, a violeta a 77 K. El análisis estructural en función de la temperatura, llevado a cabo por difracción de electrones, neutrones, rayos X y espectroscopia Raman, nos ha permitido establecer que la fase 4H en forma de micropartículas presenta una distorsión ortorrómbica ( $C222_1$ ) de la celda hexagonal a  $T \leq 340$  K. Por encima de esta temperatura, el óxido  $\text{SrMnO}_3$  cristaliza en el tipo ideal 4H de simetría hexagonal (grupo espacial  $P6_3/mmc$ ). El cambio de color que tiene lugar a baja temperatura puede estar relacionado con el máximo grado de distorsión estructural de la fase 4H  $\text{SrMnO}_3$ .
6. A temperatura ambiente, esta reducción de la simetría no se observa en el óxido  $\text{SrMnO}_3$  cuando las partículas son de tamaño nanométrico. Sin embargo, a 70 K, la fase presenta también simetría ortorrómbica aunque menos distorsionada. Paralelamente, las nanopartículas no presentan termocromismo. Este diferente comportamiento del óxido  $\text{SrMnO}_3$  puede relacionarse con el diferente grado de distorsión ortorrómbica de la estructura en función del tamaño de partícula.

## VII. Conclusiones Generales / General conclusions

---

7. El estudio preliminar de la actividad catalítica de las nanopartículas de  $\text{SrMnO}_3$  en la reacción selectiva de oxidación de CO a  $\text{CO}_2$  muestra resultados prometedores para su potencial uso como catalizador en este proceso.
8. Se han obtenido nanopartículas del óxido de composición  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  por el método de las sales fundidas utilizando  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  como fundente. El estudio microestructural llevado a cabo por microscopía electrónica y técnicas espectroscópicas asociadas de las partículas en distintas etapas de crecimiento proporciona la primera evidencia de un mecanismo de crecimiento orientado ("*Oriented Attachment*", OA) de partículas en un medio fundido de sales inorgánicas. En el mecanismo propuesto, las partículas crecen de manera orientada a través del reconocimiento superficial de determinadas caras del cristal.

### VII. General conclusions

1. Sr and Mn mixed oxide nanoparticles of composition  $\text{SrMnO}_3$  and  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  have been obtained by using different synthetic methods at moderate temperatures.
2. Hydrothermal synthesis, in a potassium hydroxide medium, is not an adequate method to obtain nanoparticles in the  $\text{SrMnO}_3$  system. The stabilization of the birnessite-like phase  $\text{K}_{0.04}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , at high KOH concentration, and  $\text{SrMn}_3\text{O}_6$  phase, at low KOH concentration, prevents the formation of  $\text{SrMnO}_3$  nanoparticles as a pure phase. Longer reaction times are needed in order to get rid of these secondary phases, thus giving rise to particles with micrometric size. The morphology is depending on the experimental conditions: metallic salt precursor used and reaction parameters involved in the synthesis (temperature, pH, [KOH]...).
3. Nanoparticles of  $\text{SrMnO}_3$  (ca. 70 nm) have been obtained as the final product of the thermal decomposition of a metal-organic precursor,  $[\text{SrMn}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ , with stoichiometric ratio Sr:Mn = 1:1. The enhanced reactivity of the nanoparticles enables the controlled reduction at low temperature (220 °C) down to  $\text{SrMnO}_{2.82}$  composition while maintaining the 4H framework. The mechanism that takes place during the topotactic reduction process has been established on account of the microstructural analysis at atomic level.
4. The influence of the composition, morphology and particle size over the magnetic properties of the samples has been studied. All of them present an AFM order at  $T_N = 275\text{-}278$  K, which is analogous to the bulk material. On the other hand, depending on the synthetic method, slight variations in the cationic and anionic composition of the 4H phase may be produced, thus having an effect in the magnetic properties of these materials. Exchange Bias (EB) behaviour is observed at low temperature in the  $\text{SrMnO}_3$  nanoparticles.
5.  $\text{SrMnO}_3$  microparticles, prepared by hydrothermal synthesis, present a change in colour from black to violet at 77 K. The structural analysis, as a function of temperature, in terms of X-ray, electron and neutron diffraction, and Raman spectroscopy, reveals that these  $\text{SrMnO}_3$  microparticles show an orthorhombic distortion ( $C222_1$ ) of the hexagonal unit cell at  $T \leq 340$  K. Above this temperature, the phase fits with the ideal 4H-type with hexagonal symmetry and  $P6_3/mmc$  space group. The colour change, that takes place at low temperature, could be related to the maximal distortion grade achieved for the 4H phase.
6. This reduction in the symmetry at room temperature is not observed in the nanosized particles. However, at 70 K, the phase also presents orthorhombic symmetry, although less distorted. The nanoparticles do not exhibit thermochromism. The different behaviour of the  $\text{SrMnO}_3$  oxide can be related to the different orthorhombic distortion degree of the structure as a function of particle size.
7. The preliminary study of the  $\text{SrMnO}_3$  nanoparticles catalytic activity for the selective oxidation reaction of CO a  $\text{CO}_2$  reveals promising results aiming its potential use as a catalyst for this process.

8. Mixed oxide nanoparticles of composition  $\text{Sr}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$  have been obtained by the molten salts method using  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  as the molten flux. The microstructural study carried out by means of electron microscopy and associated spectroscopic techniques over the particles at different growth stages provides the first evidence of oriented attachment in inorganic molten salts. In the reaction pathway proposed, epitaxial growth of the particles via surface recognition of certain crystal faces takes place.



